

UNTERSUCHUNG VON $(\text{CH})_4$ -SPEZIES
MIT HILFE DER
MATRIXISOLATIONS-SPEKTROSKOPIE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS PETER REISENAUER

aus Großen-Buseck

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNTERSUCHUNG VON $(\text{CH})_4$ -SPEZIES
MIT HILFE DER
MATRIXISOLATIONS-SPEKTROSKOPIE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



von

HANS PETER REISENAUER

aus Großen-Buseck

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am

7. 12. 1977
.....

Tag der mündlichen Prüfung am

21. 12. 1977
.....

Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Maier

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. H. Perst

Meinen Eltern

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1975 bis Oktober 1977
im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. MAIER, danke ich
sehr herzlich für die Stellung des Themas und für die Unter-
stützung durch zahlreiche Diskussionen, Hinweise und Anregungen.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	8
1.	Tetramethylcyclobutadien, Tetramethyltetrahedran	8
1.1.	Photolyse von Vorstufen mit dem Tricyclo[4.4.0.0 ^{3,5}] deca-3,7,9-trien- und dem Tetracyclo[4.4.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}] deca-7,9-dien-Ringsystem	8
1.1.1.	Vorbemerkung	8
1.1.2.	Photolysen der Diester <u>12</u> und <u>13</u>	10
1.1.2.1.	Belichtung in organischen Gläsern und in Lösung	10
1.1.2.2.	Belichtung in Edelgasmatrizes	15
1.1.3.	Photolyse der Anhydride <u>19</u> und <u>20</u>	20
1.1.4.	Photolyse der Lactone <u>21</u> und <u>22</u>	26
1.1.5.	Photolyse der Äther <u>23</u> und <u>24</u>	29
1.2.	Andere Photovorstufen von Tetramethylcyclobutadien	31
1.2.1.	Vorbemerkung	31
1.2.2.	Photolyse von Oxalat <u>36</u>	33
1.2.3.	Synthese und Photolyse von Tetramethyl- α -pyron (<u>31</u>)	35
1.3.	Andere Photovorstufen von Tetramethyltetrahedran	38
1.3.1.	Belichtung von Diketon <u>44</u>	38
1.3.2.	Belichtung von Anhydrid <u>45</u>	40
1.4.	Diskussion der Ergebnisse	42
2.	Dimethylcyclobutadien, Dimethyltetrahedran	47
2.1.	Photolyse von 1,5-Dimethyl-tricyclo[2.1.0.0 ^{2,5}]pentan -3-on (<u>54</u>)	47
2.1.1.	Vorbemerkung	47
2.1.2.	Belichtung in Lösung	48
2.1.3.	Belichtung in Matrizes	50
2.1.4.	Belichtung von Diphenyltricyclopentanon <u>68</u>	54
2.2.	Photolyse von 4,6-Dimethyl- α -pyron (<u>75</u>)	55
2.2.1.	Vorbemerkung	55
2.2.2.	Belichtung in Matrizes	56
2.2.3.	Belichtung in Lösung	58

2.3.	Photolyse von 3,4-Dimethyl-cyclobutendicarbon- säureanhydrid (80)	60
2.4.	Diskussion der Ergebnisse	62
3.	Unsubstituiertes Cyclobutadien, unsubstituiertes Tetrahedran	64
3.1.	Photolyse von Verbindungen mit dem Tetracyclo- [4.4.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]deca-7,9-dien-Ringgerüst	64
3.2.	Photolyse von Anhydrid <u>107</u>	67
3.2.1.	Vorbemerkung	67
3.2.2.	Synthese	69
3.2.3.	Belichtung in Lösung und Thermolyse	70
3.2.4.	Belichtung in Matrices	71
3.3.	Belichtung von Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (79)	76
3.4.	Versuche zur thermischen Erzeugung von Cyclobutadien	78
3.5.	Diskussion der Ergebnisse	79
4.	Sonstige Versuche	81
4.1.	Belichtung von Diacetylenen	81
4.2.	Belichtung von Phthalsäureanhydrid	82
C.	Zusammenfassung	85
D.	Experimenteller Teil	89
E.	Spektren	111
F.	Literaturverzeichnis	116

A. Einleitung und Problemstellung

=====

Für eine Verbindung mit der Zusammensetzung $(CH)_4$ gibt es nur zwei strukturelle Möglichkeiten: Cyclobutadien (1) oder Tetrahedran (2).

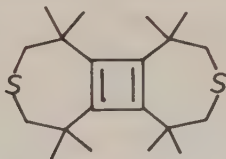


1



2

Obwohl schon zu Beginn dieses Jahrhunderts eine gezielte Cyclobutadiensynthese von WILLSTÄTTER versucht worden ist¹⁾, ist die Isolierung und der eindeutige spektroskopische Nachweis von Cyclobutadienen erst rund siebzig Jahre später gelungen²⁾. Der Grund liegt in der extremen Reaktivität dieser Verbindungsklasse. So ist der unsubstituierte Grundkörper nur dann monomer existenzfähig, wenn er durch Isolierung in Matrices bei extrem tiefen Temperaturen an der Dimerisierung gehindert wird^{3,4,5)}. Der gleiche Effekt kann durch Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenden erzielt werden.



3



4

Beispiele für solche durch sterische Hinderung kinetisch stabilisierten Cyclobutadiene sind die Verbindung 3, die bei Raumtemperatur unter Luftausschluß völlig beständig ist⁶⁾, und das Tri-tert.-butyl-Derivat 4, dessen Halbwertszeit bei Raumtemperatur in verdünnten Lösungen immerhin einige Stunden beträgt, so daß seine chemischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden können^{7,8,9)}.

Eine Erklärung für die im Vergleich zu dem vinylogenen Benzol (5) frappierende Instabilität von Cyclobutadien gibt eine von HÜCKEL aufgestellte, auf den Erkenntnissen der Molekül-Orbital-Theorie basierende Regel¹⁰⁾, die besagt, daß monocyclische, konjugierte Polyene in zwei Gruppen einzuteilen sind. Systeme mit einer Zahl von $(4n+2)$ π -Elektronen erfahren eine Stabilisierung gegenüber der theoretisch angenommenen Verbindung mit fixierten Doppelbindungen; der

typische Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Benzol. Bei Systemen dagegen mit einer Gesamtzahl von $(4n)$ $\tilde{n}$ -Elektronen, deren Prototyp Cyclobutadien ist, bringt eine Delokalisation der $\tilde{n}$ -Elektronen keine solche Stabilisierung.



1



5

Noch deutlicher werden die Unterschiede zwischen 1 und 2, wenn man nach einem neueren Konzept von DEWAR¹¹⁾ die Standard-Bildungsenthalpien der entsprechenden offenkettigen Verbindungen als Vergleichswerte zugrunde legt. So läßt sich für Cyclobutadien eine Destabilisierungsenergie von 18 kcal/mol errechnen. Für Benzol ergibt das gleiche Verfahren dagegen eine Stabilisierung um 20 kcal/mol.

Über die Geometrie und Multiplizität von Cyclobutadien sind sehr viele theoretische Berechnungen angestellt worden, die jedoch teilweise zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangen.

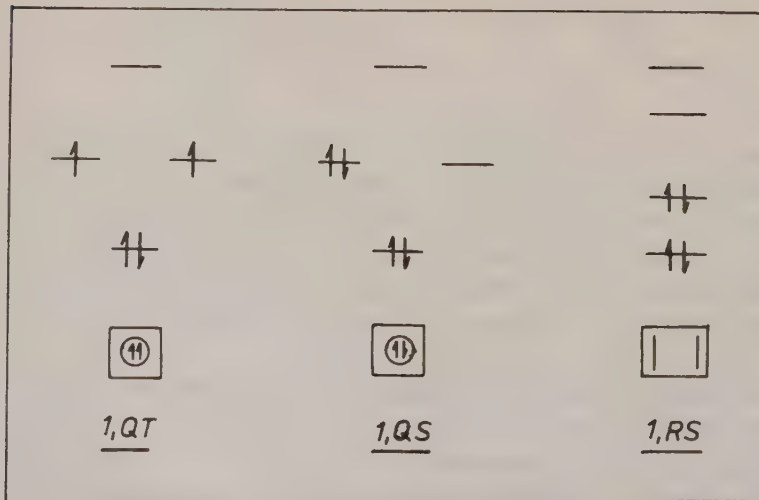


Abb. 1: MO-Schema von Cyclobutadien

QT = quadratisches Triplet-, QS = quadratisches Singulett- und RS = rechteckiges Singulett-Molekül

Immerhin scheint allgemein akzeptiert zu sein, daß bei quadratischer Geometrie der Triplett- (QT) gegenüber dem Singulett-Grundzustand (QS) energetisch begünstigt sein soll. Der QS-Zustand muß nach dem JAHN-TELLER-Theorem gegenüber einer von der D_{4h} -Symmetrie abweichenden Form instabil sein. Dies bedeutet, daß bei einer Verzerung der quadratischen Geometrie zu einer rhombischen, trapezartigen, drachenförmigen oder einer rechteckigen Form die Entartung der beiden mittleren Molekül-Orbitale aufgehoben wird und insgesamt eine Energieerniedrigung resultiert.

Tatsächlich soll nach einer MINDO/3 -Rechnung von DEWAR¹²⁾ das RS-Cyclobutadien die stabilste Form sein, das QT-Molekül soll um 5,9 kcal/mol und das quadratische Singulett (QS) um 19 kcal/mol energetisch höher liegen. Dagegen kommt BORDEN¹³⁾ unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen zu dem Ergebnis, daß selbst bei quadratischer oder "effektiv quadratischer" Geometrie der Singulett-gegenüber dem Triplett-Zustand begünstigt sein kann.

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse haben diese Probleme nicht lösen können. Nach den Regeln der Gruppentheorie sind für Cyclobutadien bei rechteckiger Geometrie sieben, bei quadratischer Geometrie vier IR-aktive Schwingungen zu erwarten. Das tatsächlich gemessene IR-Spektrum zeigt nur zwei Banden, was wohl eher für ein Quadrat spricht³⁻⁵⁾. Nach der Theorie sollte Cyclobutadien also einen Triplett-Grundzustand besitzen, wogegen jedoch alle bekannten chemischen Reaktionen, wie beispielsweise die stereospezifisch verlaufende Dimerisierung, sprechen. Allein dieser Befund zeigt, daß es zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment noch weiterer Untersuchungen bedarf.

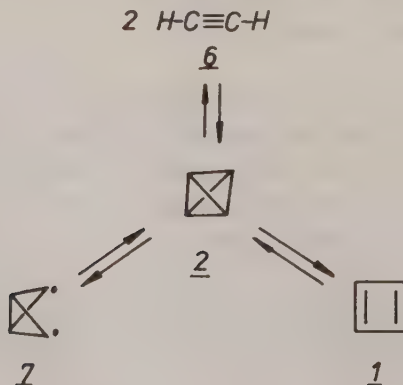
So besteht ein Teilaspekt dieser Arbeit darin, verschiedenartig substituierte Cyclobutadiene aus geeigneten Vorstufen in Edelgasmatrizes bei tiefer Temperatur zu erzeugen und durch spektroskopische Untersuchungen ihrer Eigenschaften, der Lösung des Cyclobutadien-Problems ein Stück näher zu kommen.

Ein zweiter Aspekt dieser Arbeit liegt in der Suche nach Synthesemöglichkeiten von Tetraedran (2). Im Gegensatz zu seinem Valenz-

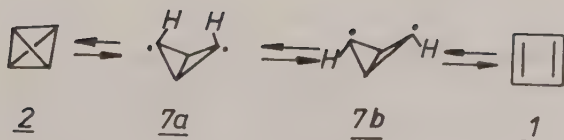
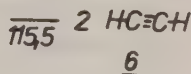
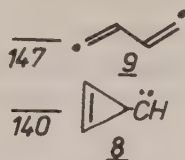
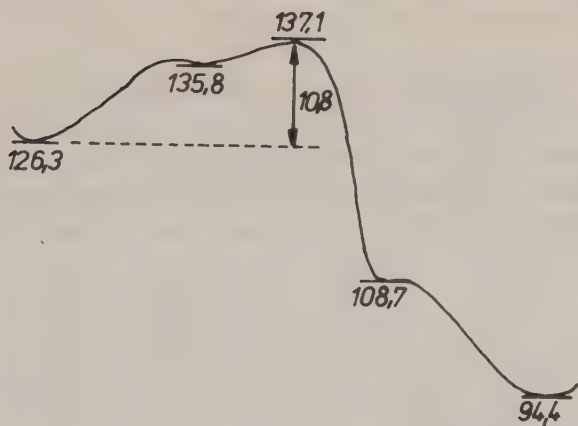
isomeren 1 ist bisher ein eindeutiger spektroskopischer Nachweis eines Tetrahedrans nicht gelungen.

Die große Zahl theoretischer Berechnungen zum Tetrahedran-Problem dokumentiert das bestehende Interesse an dieser Verbindung. Übereinstimmung ist bei diesen Rechnungen allerdings nur im Grundtenor festzustellen. Danach soll Tetrahedran das gespannteste Ringsystem überhaupt mit einer Spannungsenergie von rund 35 kcal/mol pro C-Atom sein¹⁴⁾ und energetisch noch ungünstiger liegen als das Valenzisomere Cyclobutadien. Bezüglich dieser Differenz schwanken die Werte zwischen 32 und 84 kcal/mol¹⁵⁻¹⁷⁾. Aus thermodynamischer Sicht besteht daher nicht die geringste Chance, eine Verbindung mit Tetrahedran-Struktur je isolieren zu können. Entscheidend für die Lebensdauer eines kurzlebigen Zwischenproduktes ist jedoch nicht seine thermodynamische, sondern allein seine kinetische Stabilität. Von der Höhe des Aktivierungsberges der Stabilisierungsreaktion hängt es ab, ob es möglich ist, Tetrahedran wenigstens bei tiefer Temperatur zu isolieren und spektroskopisch nachzuweisen. Hinsichtlich dieses Punktes weichen die theoretischen Berechnungen stark voneinander ab, so daß letztlich nur das Experiment Klarheit schaffen kann.

Als Stabilisierungsreaktion kommt für Tetrahedran die Valenzisomerisierung zu Cyclobutadien (1), der Zerfall in zwei Moleküle Acetylen (6) und die homolytische Spaltung einer C-C-Bindung zum Bicyclobutandiyl-Diradikal 2 in Frage.



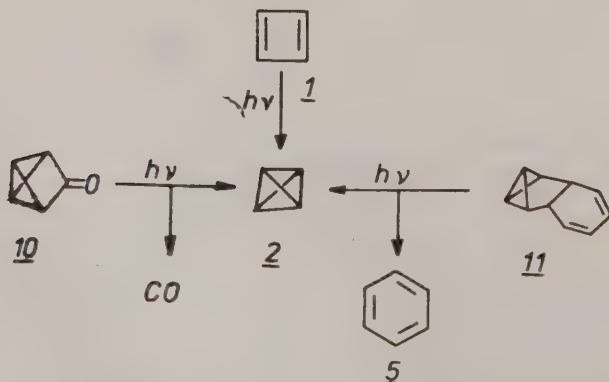
Da die beiden ersten Wege nach den Regeln von WOODWARD und HOFFMANN "symmetrieverboten", das heißt, mit einer hohen Aktivierungsenergie belastet sind, ist für die Lebensdauer von 2 wohl allein die Leichtigkeit der Bildung des Diradikals 7 entscheidend. Nach Berechnungen von BAIRD und DEWAR¹⁴⁾ soll dieser Übergang isotherm sein. BUENKER und PEYERIMHOFF¹⁵⁾ errechnen eine Aktivierungsenergie von 30 kcal/mol für diesen Schritt. Nach einer ab-initio-Rechnung von SCHULMAN¹⁶⁾ gibt es auf der C_4H_4 -Energiehyperfläche eine Energiemulde für Tetraedran; für die Energiebarriere der homolytischen Spaltung einer C-C-Bindung erhält er mindestens 18 kcal/mol. HEHRE und POPLÉ errechnen hierfür sogar 47 kcal/mol¹⁷⁾. Eine neuere Berechnung von DEWAR¹⁸⁾ ist in folgendem Energiediagramm wiedergegeben:



Danach soll Tetrahedran um etwa 32 kcal/mol energiereicher sein als Cyclobutadien. Als günstigster Weg einer Stabilisierung wird die Isomerisierung über die beiden Bicyclobutandiyl-Diradikale 7a und 7b errechnet. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion soll etwa 11 kcal/mol betragen. Das Butadiendiyl-Diradikal 9 und das Cyclopropenyl-Carben 8 liegen energetisch zu hoch, um als Zwischenprodukt auf dem Wege zu einer Stabilisierung in Frage zu kommen.

Sollte ein Versuch, Tetrahedran direkt zu erfassen, nicht von vornherein zum Scheitern verurteilt sein, kann in Anbetracht der zu erwartenden Instabilität nicht mit konventionellen thermischen Methoden gearbeitet werden. Vielmehr muß ein Verfahren angewendet werden, das es gestattet, Tetrahedran bei extrem tiefen Temperaturen zu erzeugen und spektroskopisch zu erfassen. Somit kommen praktisch nur photochemische Verfahren in Betracht. Das Isolieren und Belichten geeigneter Photovorstufen in Edelgasmatrizes, die nicht nur im UV-, sondern im gesamten IR-Bereich die spektroskopische Beobachtung ermöglichen, ist daher, wie bei der Erzeugung von Cyclobutadienen, als Methode der Wahl anzusehen.

Aussichtsreiche Photovorstufen können vor allem Verbindungen vom Typ 10 und 11 sein, bei denen ein Bicyclobutangerüst schon vorgegeben ist und nur noch eine Bindung geknüpft werden muß, um zu Tetrahedran zu gelangen. Erfolgversprechend ist eine photochemisch initiierte Abspaltung eines energiearmen Moleküls wie CO oder eines Aromaten.



Ziel dieser Arbeit hinsichtlich des Tetrahedran-Problems war es daher, das photochemische Verhalten von Verbindungen des Typs 10 und 11 in Edelgasmatrizes bei 10 K zu untersuchen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu einem spektroskopischen Nachweis eines Moleküls mit Tetrahedranstruktur zu gelangen. Ein weiterer Aspekt bestand darin, die Möglichkeit der direkten Photoisomerisierung von Cyclobutadien zu Tetrahedran zu überprüfen.

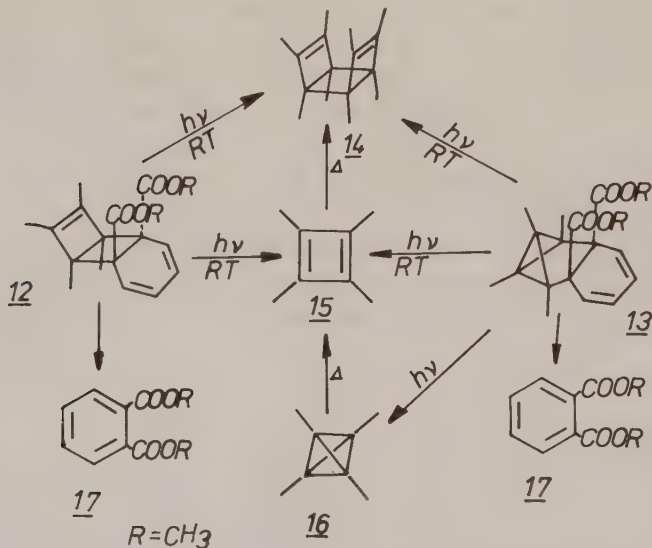
B. Allgemeiner Teil

1. Tetramethylcyclobutadien, Tetramethyltetrahedran

1.1. Photolysen von Vorstufen mit dem Tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien- und dem Tetracyclo[4,4,0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-Ringgerüst

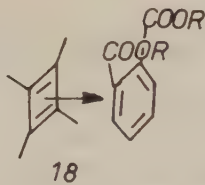
1.1.1. Vorbemerkung

Sowohl der Diester 12 als auch die valenzisomere Verbindung 13 ergeben bei Raumtemperaturbelichtung dieselben Produkte, Phthalsäuredimethylester (17) und den syn-Tricyclus 14. Damit ist bewiesen, daß in beiden Fällen intermediär Tetramethylcyclobutadien gebildet werden muß^{19,20}.



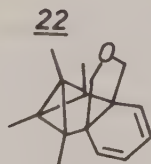
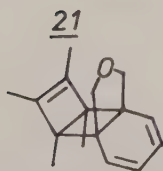
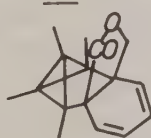
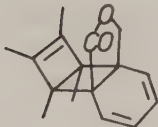
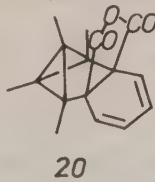
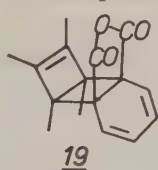
Durch UV-spektrometrische Verfolgung der Belichtung beider isomeren Diester 12 und 13, isoliert in einem organischen Glas bei 77 K, haben MAIER und KREILING einen Hinweis dafür erhalten, daß im Falle des Bicyclobutenderivates 13 jedoch nicht Tetramethylcyclobutadien das primäre Photoprodukt sein kann²⁰). Während bei Belichtung der Cyclobutenverbindung 12 der Charge-transfer-Komplex 18 mit einem UV-Maximum bei 390 nm zu beobachten ist, fehlt

eine langwellige UV-Absorption bei Belichtung von 13.



Nach Erwärmen der Matrix auf Raumtemperatur kann in beiden Fällen der Tricyclus 14 isoliert werden. Eine ebenso einleuchtende wie verlockende Erklärung der beobachteten Unterschiede ist die, daß bei der Photospaltung von 13 zunächst Tetramethyltetrahedran (16) gebildet wird, das bei Erwärmen der Matrix zu 15 isomerisiert und zwar in einem Temperaturbereich, bei dem die Dimerisierung zu 14 schneller erfolgt als die Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes.

Durch Synthesen von FREITAG standen uns mittlerweile weitere Derivate aus der Bicyclobutanreihe zur Verfügung⁺), so daß wir uns aus der Fortführung dieser Versuche unter Einbeziehung der Verbindungen 19 - 24 einen Beweis dieser Hypothese erhoffen konnten, zumal das Arbeiten in Edelgasmatrixen bei 10 K nicht nur UV- sondern auch IR-spektroskopische Untersuchungen gestattet.



⁺) Herrn Dipl. Chem. H.-A. FREITAG bin ich für die Überlassung dieser Substanzen, die nur unter erheblichem präparativem Aufwand hergestellt werden konnten, zu großem Dank verpflichtet.

1.1.2. Photolysen der Diester 12 und 13

1.1.2.1. Belichtung in organischen Gläsern und in Lösung

Wird der Diester 12 in organischen Gläsern bei 77 K belichtet, so zeigen die UV-Spektren, daß die Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes 18 mit einem Maximum bei 390 nm in erstaunlicher Weise von der Art des verwendeten Matrixmaterials abhängt (s. Tab. 1).

Tabelle 1

Matrix- material	langwelliges UV-Maximum bei Belichtung von <u>12</u>	langwelliges UV-Maximum bei Belichtung von <u>13</u>	Viskosität ²¹⁾ bei 77 K [Poise]
2-Methyltetra- hydrofuran	+	-	$\sim 10^{20}$
Methyl- cyclohexan	+	-	$> 10^{16}$
2,2-Dimethylbu- tan/n-Pentan (8:3), "Rigisolve"	-	-	$\sim 10^{10} - 10^{12}$

Während bei Verwendung von 2-Methyltetrahydrofuran und Methylcyclohexan ein Maximum bei 390 nm auftritt, ist diese Bande bei Verwendung von Rigisolve als Matrixmaterial überhaupt nicht zu beobachten. Wird der Diester 13 unter denselben Bedingungen belichtet, so tritt in keinem der drei Lösungsmittel ein langwelliges Maximum auf, die UV-Spektren zeigen lediglich einen ab etwa 500 nm beginnenden allmählichen Anstieg der Grundlinie. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, korreliert die Ausbildung der Charge-transfer-Bande recht gut mit den Viskositätswerten der verwendeten Lösungsmittel bei 77 K.

Wir bieten daher folgende Erklärung für den beobachteten Effekt an: Ein Charge-transfer-Komplex zwischen Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäuredimethylester tritt nur dann auf, wenn beide Moleküle in einer bestimmten optimalen Lage zueinander fixiert sind, die von

Abbildung 2

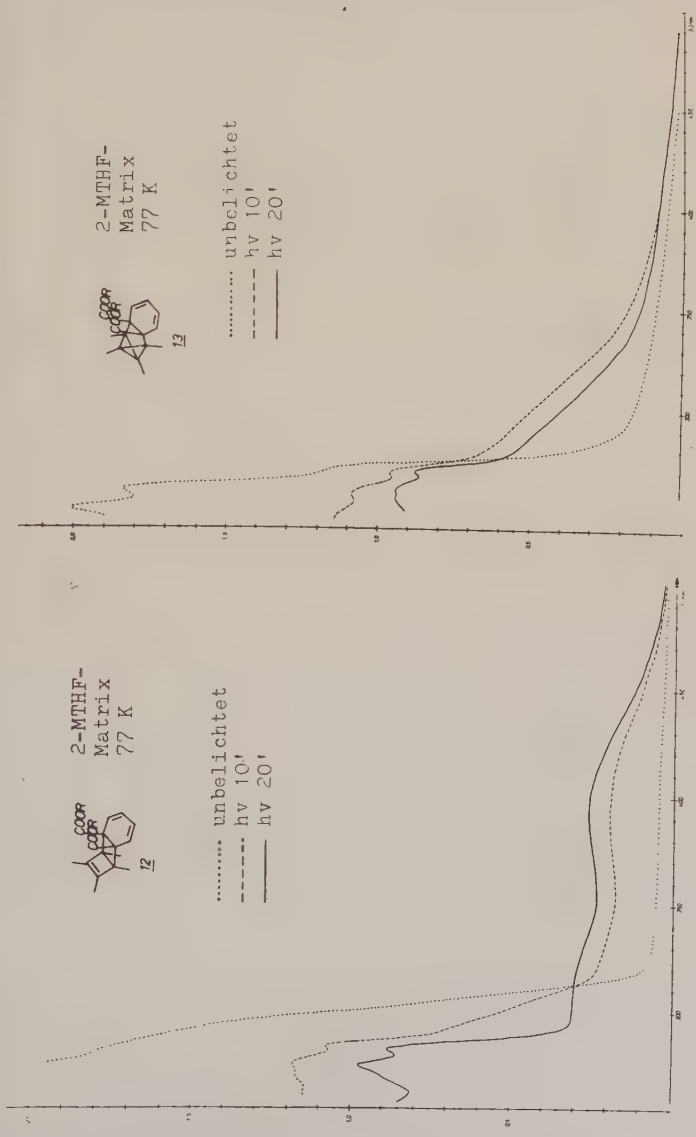


Abbildung 3

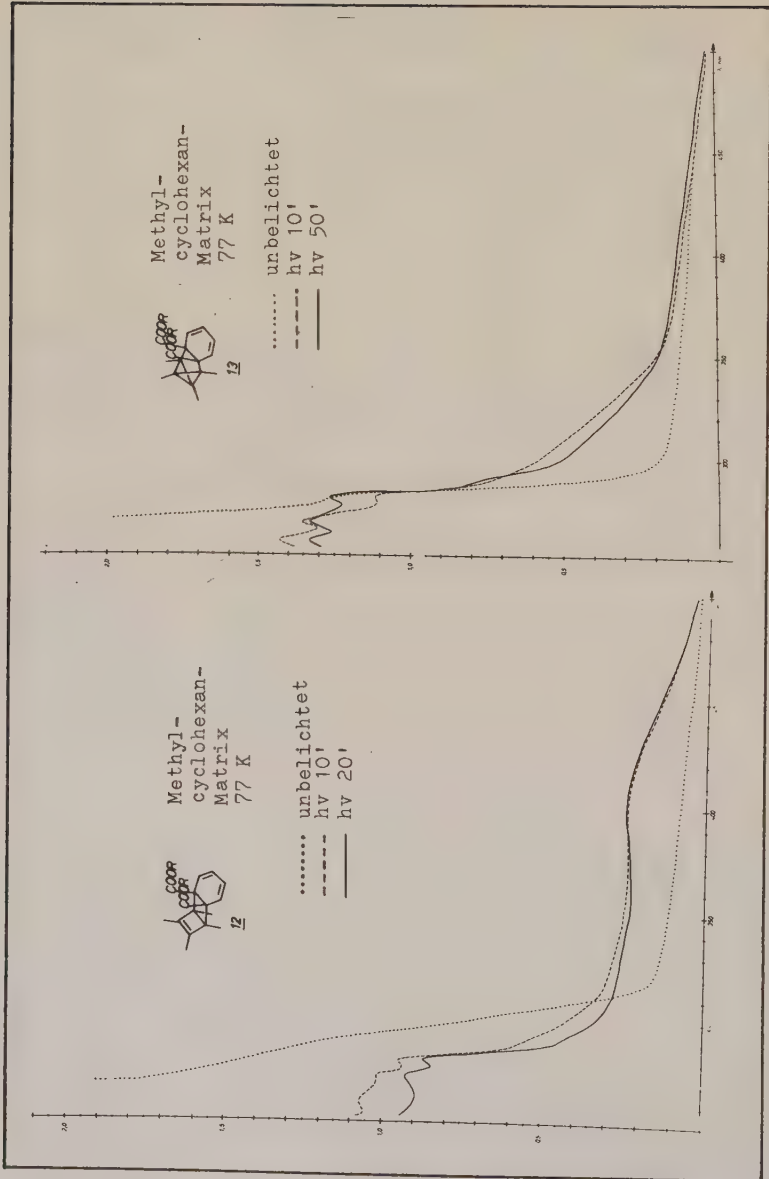
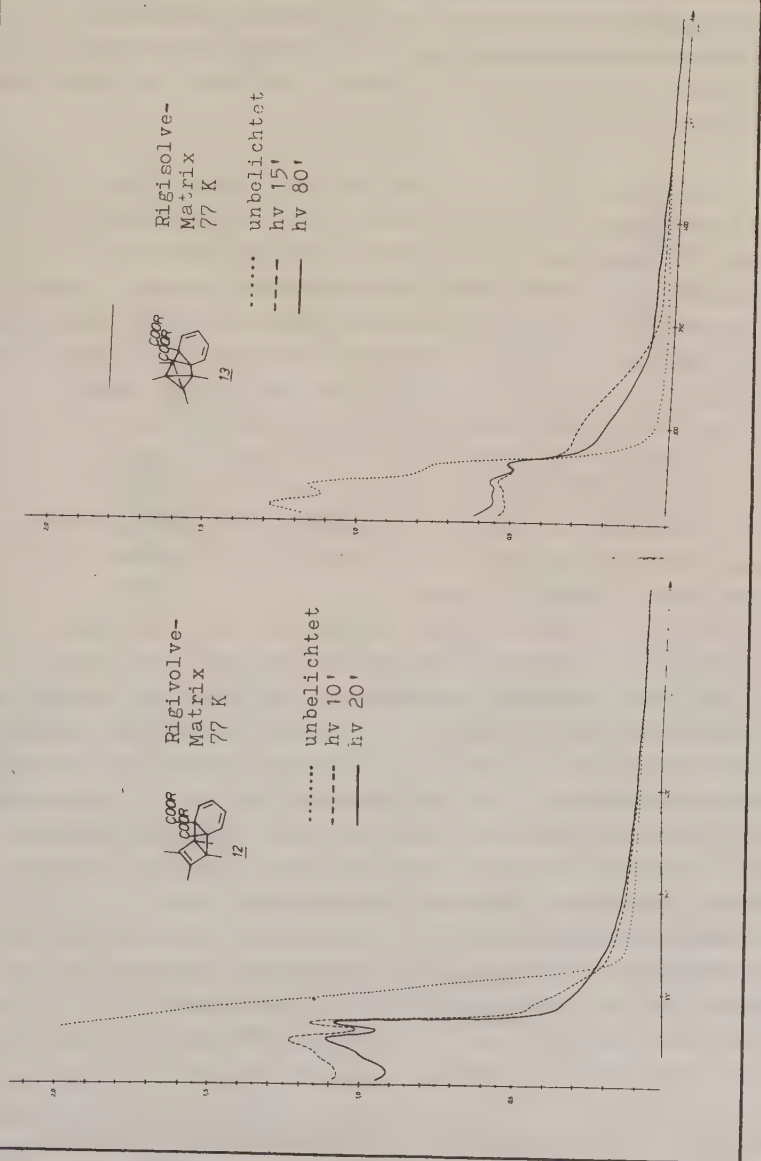


Abbildung 4



der Geometrie der Ausgangsverbindung 12 schon gewissermaßen vorgegeben ist. Die Bindungskräfte zwischen Donor und Akzeptor sind jedoch gering, so daß schon eine geringfügige Diffusion ausreicht, diese optimale Geometrie zu stören, wie dies in der "weichen" Rigisolvematrix, nicht aber in der "harten" Methyltetrahydrofuran- und der Methylcyclohexanmatrix der Fall ist.

Stimmte dieses Argument, so wäre die Tatsache, daß bei der Photospaltung des isomeren Bicyclobutanderivates 13 unter gleichen Bedingungen in keinem Fall ein langwelliges UV-Maximum auftritt, nicht unbedingt als Beweis dafür anzusehen, daß Tetramethyltetrahedran in der Matrix vorliegt. Vielmehr könnte auch hier Tetramethylcyclobutadien gebildet werden und das Fehlen des Charge-transfer-Komplexes 18 lediglich ein Effekt der unterschiedlichen Geometrien der beiden Ausgangsmoleküle 12 und 13 sein. Andererseits würde verständlich, daß sich bei langsamem Erwärmen der Matrix eine thermische Isomerisierung des eventuell aus 13 gebildeten Tetramethyltetrahedrans nicht an der Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes 18 beobachten läßt, da sie Temperaturen erfordert, bei denen die Matrix hierfür zu weich ist.

Während die UV-Spektroskopie zum Nachweis des aus 13 möglicherweise gebildeten Tetramethyltetrahedrans oder etwa zur Abschätzung der Dimerisierungsgeschwindigkeit von Tetramethylcyclobutadien nicht geeignet ist, könnte dies durch NMR-Messungen bei tiefer Temperatur besser möglich sein. Die Löslichkeiten der Ausgangsverbindungen 12 und 13, die Viskosität von potentiellen Lösungsmitteln, sowie apparative Faktoren setzen jedoch auch dieser Methode Grenzen. Als für unsere Absicht gut geeignete Lösungsmittel haben sich CCl_2F_2 und ein Gemisch aus Dimethyläther- d_6 und Tetrahydrofuran- d_8 erwiesen. Belichtet man 12 und 13 in diesen Lösungsmitteln bei -140°C 30 Minuten lang mit Hg-Niederdrucklampen, so zeigen die direkt danach bei derselben Temperatur aufgenommenen NMR-Spektren nur Signale von Phthalsäuredimethylester (17) und des syn-Tricyclus 14⁺.

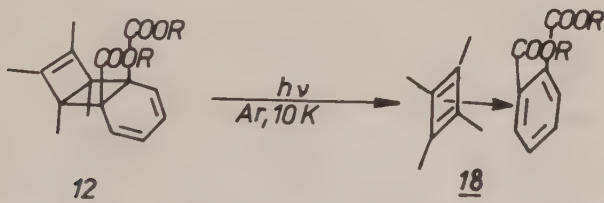
Die Spektren ergeben keinen Hinweis auf die Bildung von Tetramethyltetrahedran. Selbst Tetramethylcyclobutadien ist also in

⁺) Prof. J.M.F. OTH, ETH Zürich, schulden wir für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Messungen großen Dank.

Lösung bei -140°C monomer nicht faßbar. Aus der Temperatur, der Konzentration und einer angenommenen maximalen Halbwertszeit von 30 Minuten läßt sich abschätzen, daß die freie Aktivierungsenthalpie der Dimerisierungsreaktion von Tetramethylcyclobutadien kleiner als 8,6 kcal/mol sein muß.

1.1.2.2. Belichtung in Edelgasmatrixes

Wird der in einer Edelgasmatrix isolierte Diester 12 bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so findet eine schnelle und quantitative Spaltung in Phthalsäuredimethylester und Tetramethylcyclobutadien statt.



In den IR-Spektren sind die Banden der Ausgangsverbindung bereits nach einer Belichtungszeit von 12 Minuten vollständig verschwunden. Nach Subtraktion der Banden des Phthalsäuredimethylesters verbleiben im IR-Spektrum Absorptionen bei 3000 - 2800, 1442, 1427 1365 und zwei schwache Banden bei 1057 und 1048 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit den bei der Belichtung anderer Tetramethylcyclobutadien-Vorstufen erhaltenen Spektren (s. unten) sind diese Banden dem Tetramethylcyclobutadien zuzuordnen. Das UV-Spektrum bestätigt die Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes 18. Es zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 395 nm, für das sich ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon \approx 380$ abschätzen läßt und das sich an einer gelben Farbe der Matrix schon rein makroskopisch beobachten läßt.

Bei der unter gleichen Bedingungen belichteten isomeren Verbindung 13 findet die Abspaltung von Phthalsäuredimethylester wesentlich langsamer statt. Erst nach einer Belichtungszeit von 150 Minuten sind die Banden von 13 vollständig verschwunden. Das so erhaltene IR-Spektrum ist mit dem bei der Photolyse von 12 erhaltenen, einschließlich der dem Tetramethylcyclobutadien zuzuordnenden Banden, nahezu deckungsgleich. Auch das Endspektrum der UV-spektro-

Abbildung 5

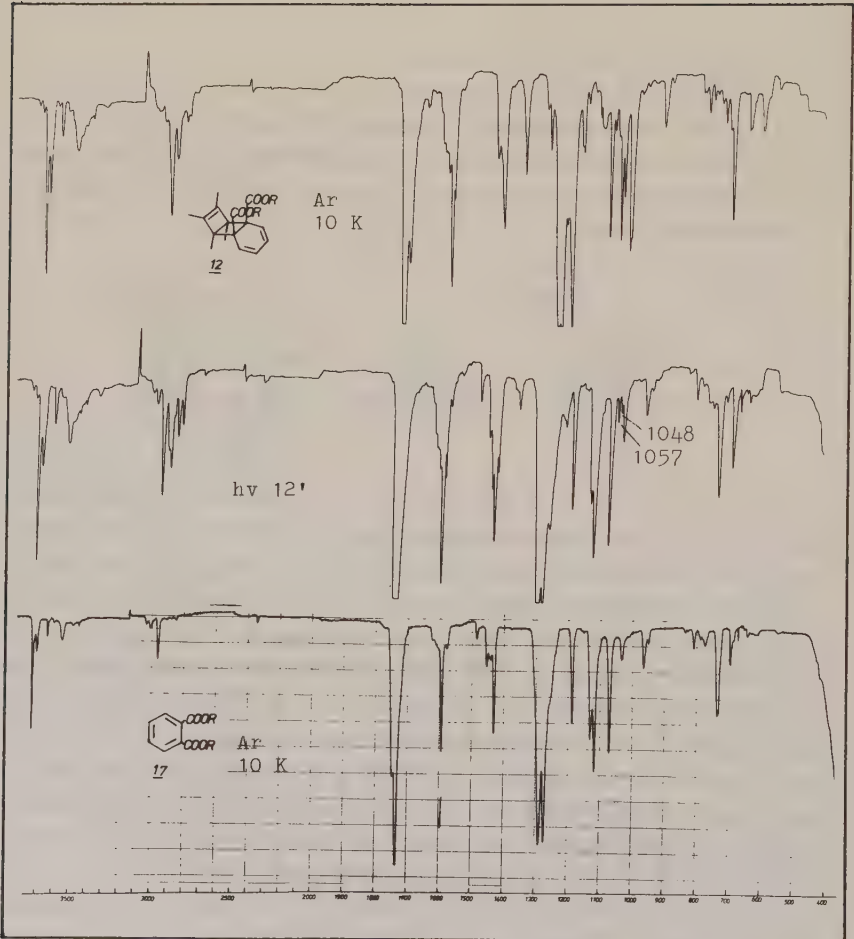


Abbildung 6

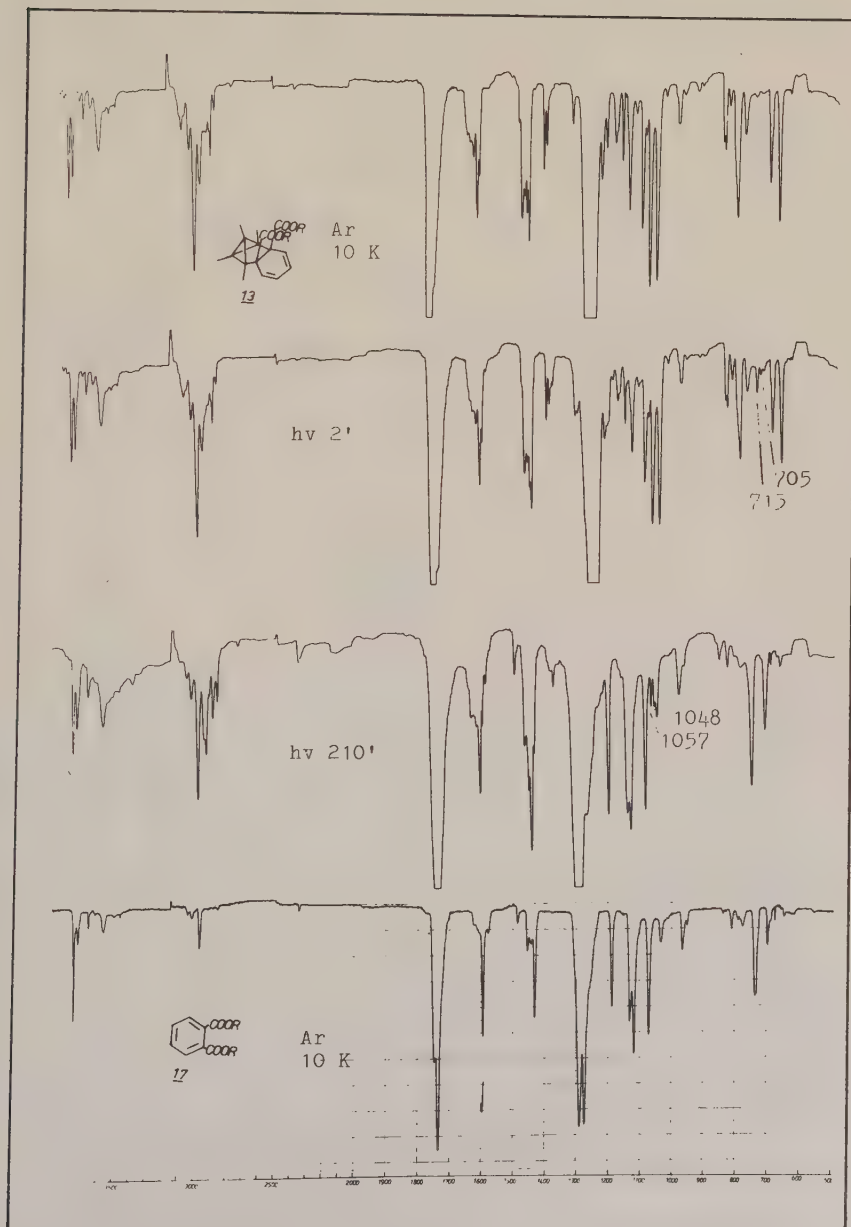
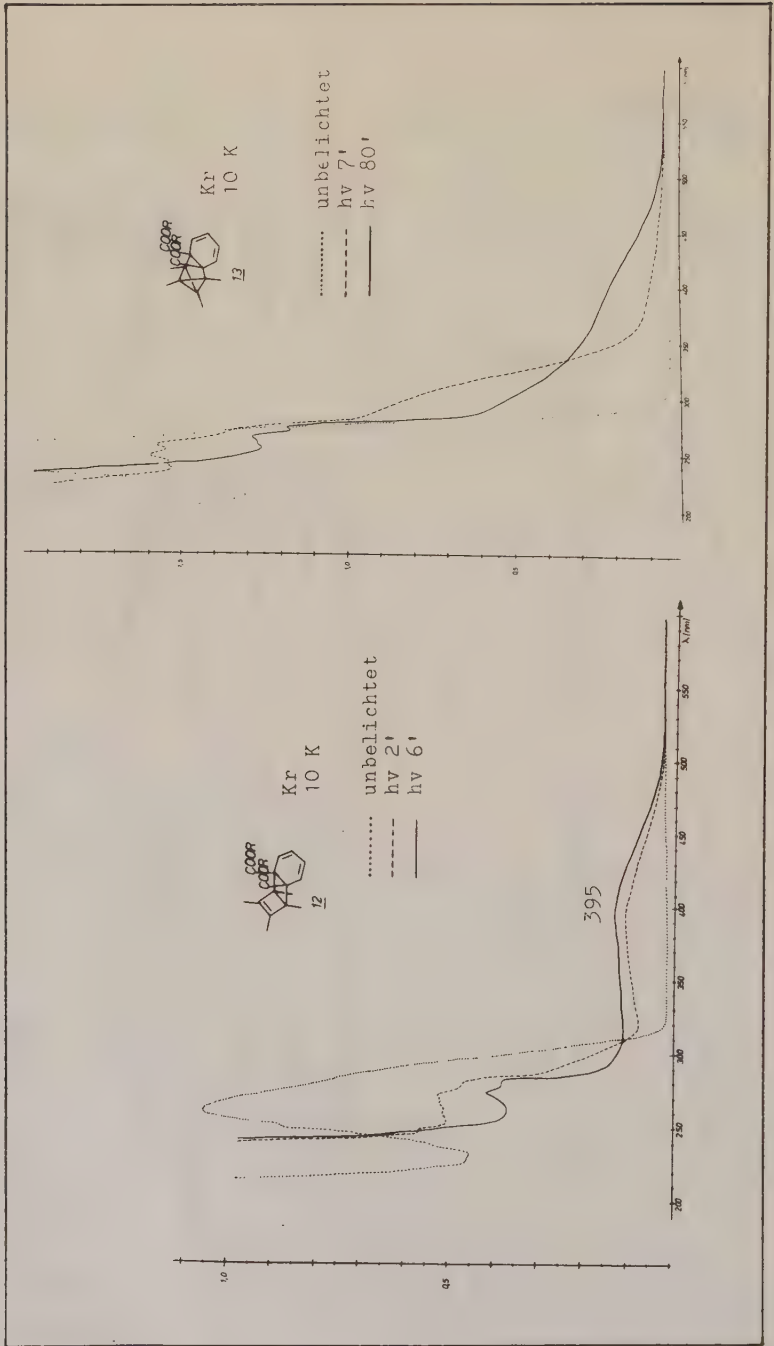
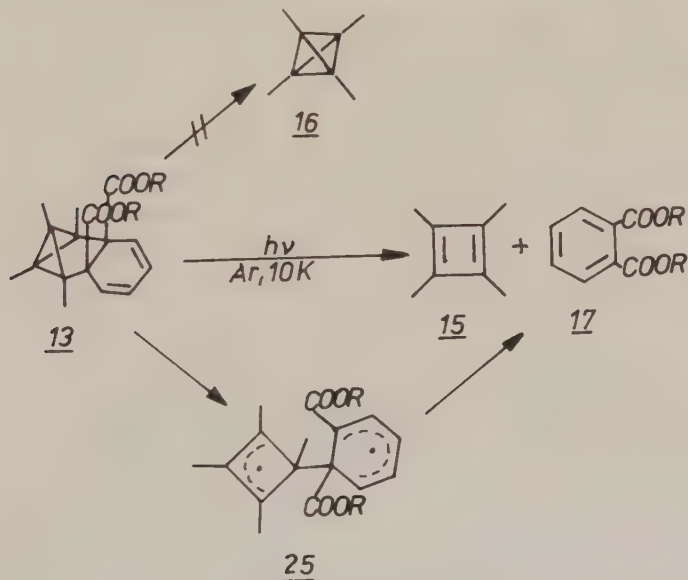


Abbildung 7



metrischen Verfolgung stimmt mit dem bei der Photolyse von 12 erhaltenen Spektrum weitgehend überein. Daß kein ausgeprägtes Maximum für den Charge-transfer-Komplex 18, sondern lediglich eine breite, flache Schulter bei etwa 400 nm zu beobachten ist, mag die gleichen wie im vorhergehenden Abschnitt genannten Gründe haben.



Eine genaue Analyse des Belichtungsverlaufes an Hand von in kurzen Abständen gemessenen IR-Spektren zeigt, daß die Bildung von 15 und 17 wahrscheinlich nicht direkt, sondern über ein Zwischenprodukt verläuft. Zu Beginn der Belichtung tauchen neue Banden bei 705 und 715 cm^{-1} auf, ohne daß schon in nennenswertem Ausmaß Phthalsäure-ester gebildet wird. Sie bleiben im Verlauf der Belichtung über längere Zeit konstant und verschwinden erst dann vollständig, wenn sämtliches Ausgangsprodukt verbraucht ist. Dieser Befund spiegelt sich auch in den UV-Spektren wider. Hier tritt zwischenzeitlich eine Schulter bei 300 nm auf, die nach vollständiger Spaltung wieder verschwunden ist. Über die Struktur des auftretenden Zwischenprodukts lassen sich, da nur UV- und IR-Spektren vorliegen, nur Vermutungen anstellen. Tetramethyltetrahedran (16) erscheint wenig wahrscheinlich, da es keine UV-Absorption bei 300 nm haben sollte.

Die IR-Banden bei 705 und 715 cm^{-1} liegen im Bereich der Deformationsschwingungen olefinischer H-Atome und sprechen mehr für eine Veränderung im Dienteil des Ausgangsmoleküls. Das durch Delokalisation stabilisierte Diradikal 25 erscheint daher eher diskutabel.

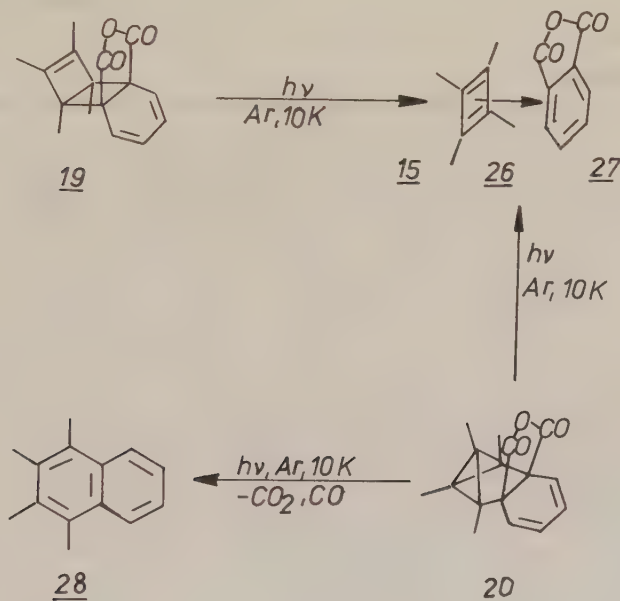
1.1.3. Photolyse der Anhydride 19 und 20

Während der Charge-transfer-Komplex 18 zwischen Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäuredimethylester ein nur flaches UV-Maximum bei 395 nm aufweist, führt der Ersatz von Phthalsäuredimethylester durch den besseren Elektronenakzeptor Phthalsäureanhydrid zu einer erheblichen Rotverschiebung der Charge-transfer-Bande, verbunden mit einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten. So ist bei Belichtung des Anhydrids 19 in organischen Gläsern eine tiefe Rotfärbung der Matrix zu beobachten, die UV-Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum bei 485 nm¹⁹⁾. Angesichts dieses Befundes ist das IR- und UV-spektroskopische Verfolgen der Photolyse von in Argon eingebettetem 19 und 20 für uns von besonderem Interesse gewesen, sollte doch durch direkten Spektrenvergleich wesentlich besser als bei dem Isomerenpaar 12 und 13 zu entscheiden sein, ob Tetramethyltetrahedran oder Tetramethylcyclobutadien das primäre Spaltprodukt des Bicyclobutanderivates ist.

Präparative Matrixbelichtungen bei 77 K in organischen Gläsern haben gezeigt, daß die Cyclobutenverbindung 19 praktisch quantitativ in Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäuranhydrid gespalten wird¹⁹⁾. Im Falle der Bicyclobutanverbindung 20 verläuft die Belichtung nicht ganz so glatt. Neben von Tetramethylcyclobutadien abzuleitenden Verbindungen treten auch Nebenprodukte wie das Naphthalinderivat 28 auf²²⁾.

Wird das in einer Argonmatrix isolierte Anhydrid 19 bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so zeigen die IR-Spektren, daß nach einer Belichtungszeit von 8 Minuten das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt ist. Neben den Banden des Phthalsäureanhydrids registriert man Banden bei 3000 - 2800, 1445, 1457 (Schulter), 1365,

1057 und 1048 cm^{-1} , die in Übereinstimmung mit den bei der Belichtung anderer Vorstufen erhaltenen Spektren dem Tetramethylcyclobutadien zuzuordnen sind.



Vergleicht man die Phthalsäureanhydrid-Banden mit denen der reinen matrixisolierten Substanz, so fällt auf, daß sie im allgemeinen weniger scharf und strukturiert sind und daß vor allem die relativen Intensitäten der von den C=O-Valenzschwingungen her-rührenden Banden im Carbonylbereich deutlich unterschiedlich sind. Wir führen diese Unterschiede auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Fragmente 15 und 27 durch Donor-Akzeptor-Wechselwir-kungen zurück.

Noch deutlicher dokumentiert sich der Charge-transfer-Komplex 26 in den UV-Spektren. Nach vollständiger Photospaltung von 19 ist die Matrix tief rot gefärbt. Das UV-Spektrum zeigt ein Absorptions-maximum bei 525 nm mit einer Schulter bei $\sim 380\text{ nm}$. Durch Vergleich mit dem Absorptionsmaximum der Ausgangsverbindung läßt sich für den Charge-transfer-Komplex 26 ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon \approx 1800$ abschätzen.

Abbildung 8

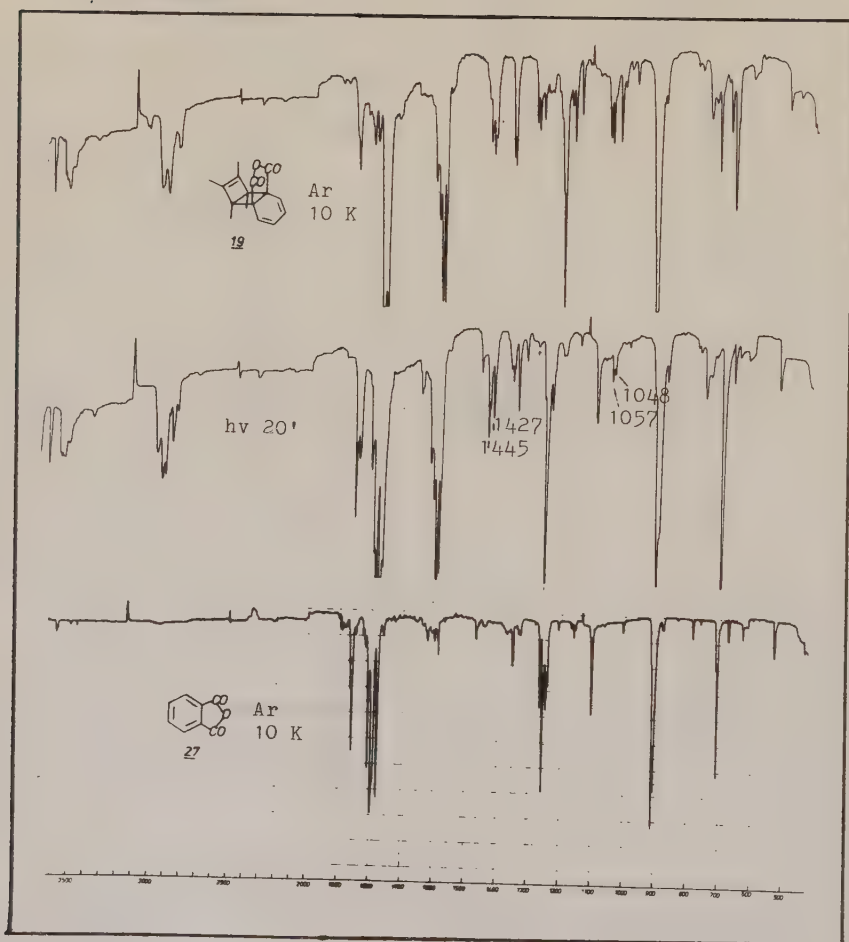


Abbildung 9

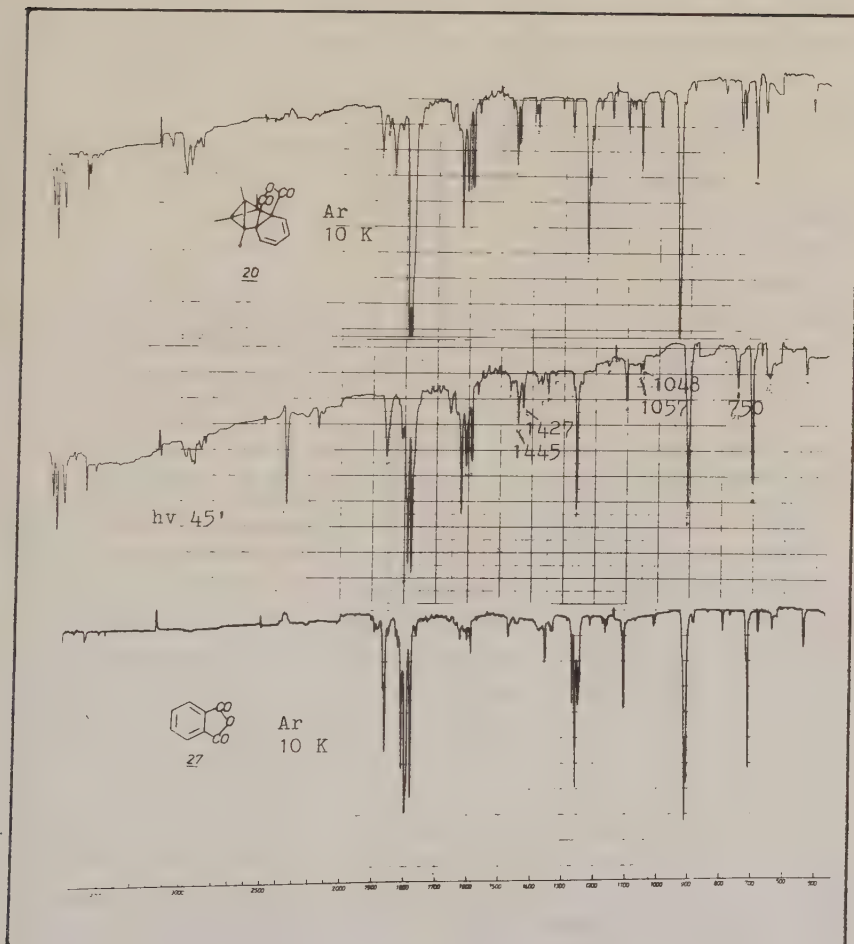
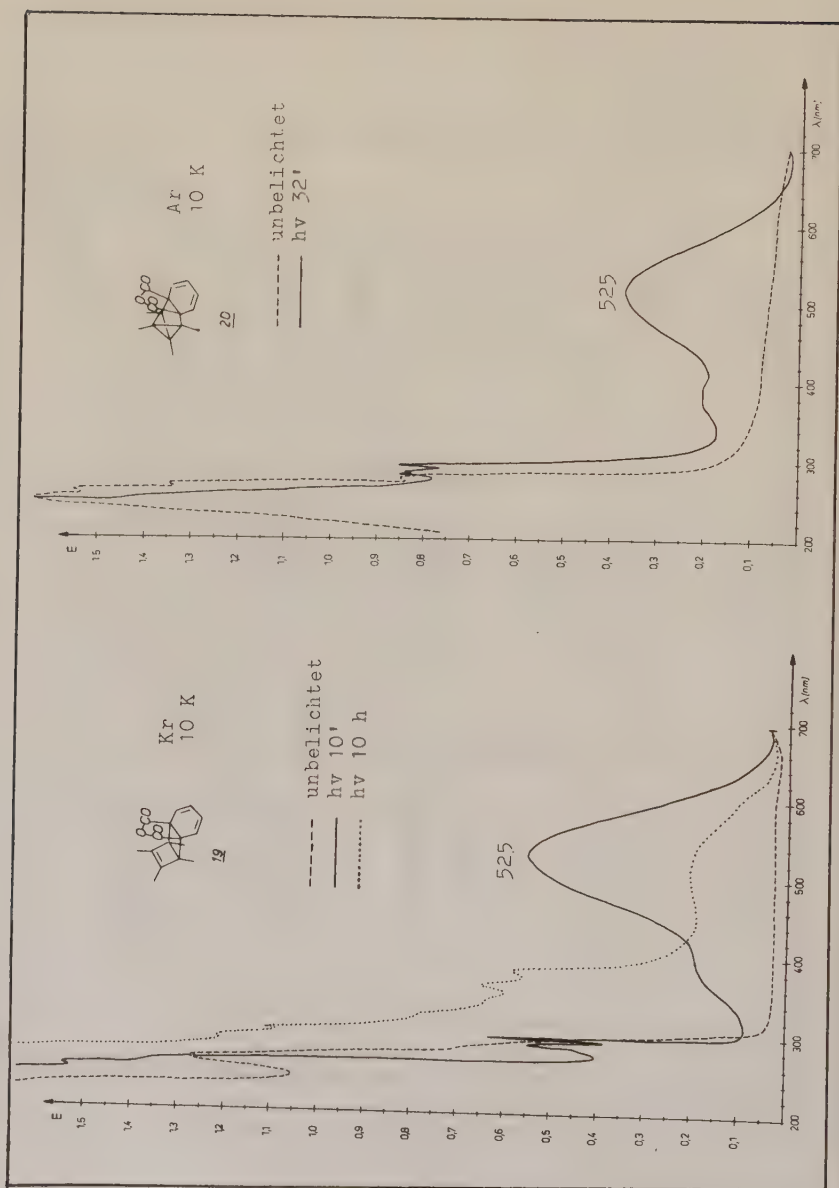


Abbildung 10



Belichtet man das isomere Anhydrid 20 unter gleichen Bedingungen, so erfolgt zwar auch die Abspaltung von Phthalsäureanhydrid, jedoch verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. So ist eine Belichtungszeit von 30 Minuten notwendig, um die IR-Banden von 20 vollständig zum Verschwinden zu bringen. Das resultierende IR-Spektrum ist bis auf eine zusätzliche Bande bei 750 cm^{-1} , die von dem Tetramethylnaphthalin 28 herrührt und den Banden von CO_2 (2340 , 650 und 660 cm^{-1}) und CO (2138 cm^{-1}), mit dem bei der Belichtung von 19 erhaltenen Spektrum praktisch deckungsgleich. Die UV-Spektren bestätigen die Bildung von Tetramethylcyclobutadien und des Charge-transfer-Komplexes 26. Die nach der Belichtung tief rot gefärbte Matrix zeigt ebenfalls ein UV-Maximum bei 525 nm , das in Form und Lage mit dem bei der Belichtung von 19 erhaltenen völlig übereinstimmt. Jedoch beträgt die Extinktion der Bande nur etwa 60% der nach einer quantitativen Umsetzung von 20 nach 26 zu erwartenden Extinktion, was aber durch die Bildung des Nebenproduktes 28 erklärbar ist.

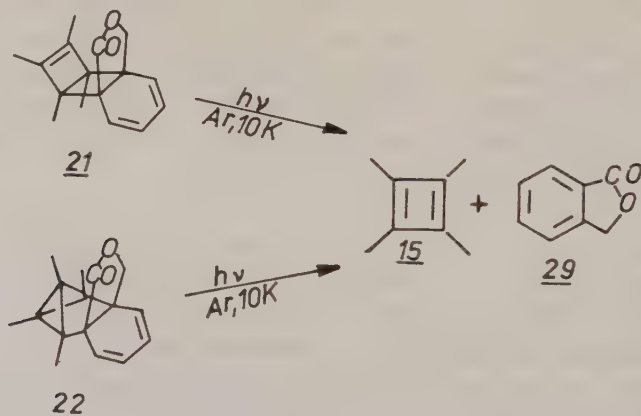
Läßt man die den Komplex 26 enthaltende Matrix langsam erweichen, so verblaßt die rote Farbe der Matrix nur allmählich. Nach 24 Stunden bei 35 K ist das UV-Maximum noch unverändert. Erst bei einer Temperaturerhöhung auf 40 K , bei der das Matrixmaterial Argon schon langsam absublimiert, verschwindet die rote Farbe der Matrix. Ob bei dieser Temperatur allerdings schon die Dimerisierung des Tetramethylcyclobutadiens einsetzt, läßt sich aufgrund der IR-Spektren nicht entscheiden, da das Dimere 14 keine starken und charakteristischen IR-Schwingungen aufweist.

Belichtet man den Charge-transfer-Komplex 26 mit Hg-Niederdrucklampen (254 nm), so verblaßt die rote Farbe der Matrix langsam, nach einer Belichtungszeit von 10 Stunden ist nur noch ein flaches Restmaximum bei 525 nm zu erkennen. Den IR-Spektren ist zu entnehmen, daß CO_2 und CO gebildet werden, daß also Phthalsäureanhydrid nicht photostabil ist. Zwar sind auch die dem Tetramethylcyclobutadien zuzuordnenden Banden verschwunden, jedoch lassen sich keine definierten neuen Banden erkennen, so daß sich an Hand des IR-Spektrums nicht entscheiden läßt, ob zum Beispiel analog zur bekannten Fragmentierung des unsubstituierten Cyclobutadiens Butin gebildet wird.

Strahlt man direkt in das UV-Maximum des Charge-transfer-Komplexes 26, entweder monochromatisch mit 540 nm oder längerwellig als 380 nm, ein, so ist nach einer Belichtungszeit von 7 Stunden das Maximum ebenfalls verschwunden und die Matrix farblos geworden. Dem zugehörigen IR-Spektrum ist zu entnehmen, daß die Banden des Tetramethylcyclobutadiens verschwunden sind, die Banden des Phthalsäureanhydrids stark abgenommen haben und gleichzeitig neue Banden im Carbonylbereich entstanden sind. Im Gegensatz zur kurzwelligen Belichtung entsteht jedoch kein CO_2 und CO. Diese Beobachtungen deuten auf eine photochemisch initiierte Addition von Tetramethylcyclobutadien an Phthalsäureanhydrid hin.

1.1.4. Photolyse der Lactone 21 und 22

Die beiden isomeren Lactone 21 und 22 zeigen, wie aufgrund ihres Ringgerüsts zu erwarten ist, das gleiche photochemische Verhalten, wie die in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Diester 12 und 13 und die Anhydride 19 und 20.



Wird das in einer Argonmatrix eingebettete Lacton 21 mit Hg-Niederdrucklampen bestrahlt, so erfolgt eine glatte Fragmentierung in das Phthalid 29 und Tetramethylcyclobutadien (15). Zur vollständigen Spaltung wird eine Belichtungszeit von 8 Minuten benötigt. Das IR-Spektrum der Belichtungsprodukte zeigt neben den Banden von 29, die schon von der Spaltung des Diesters 12 und des Anhydrids 19

Abbildung 11

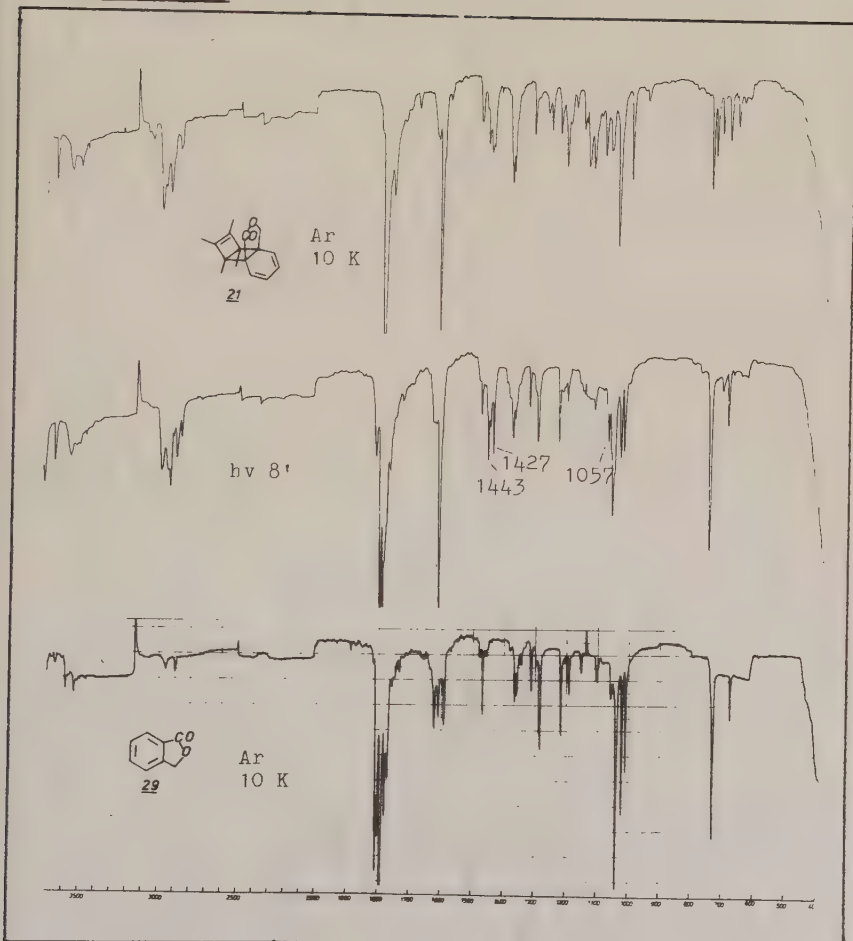
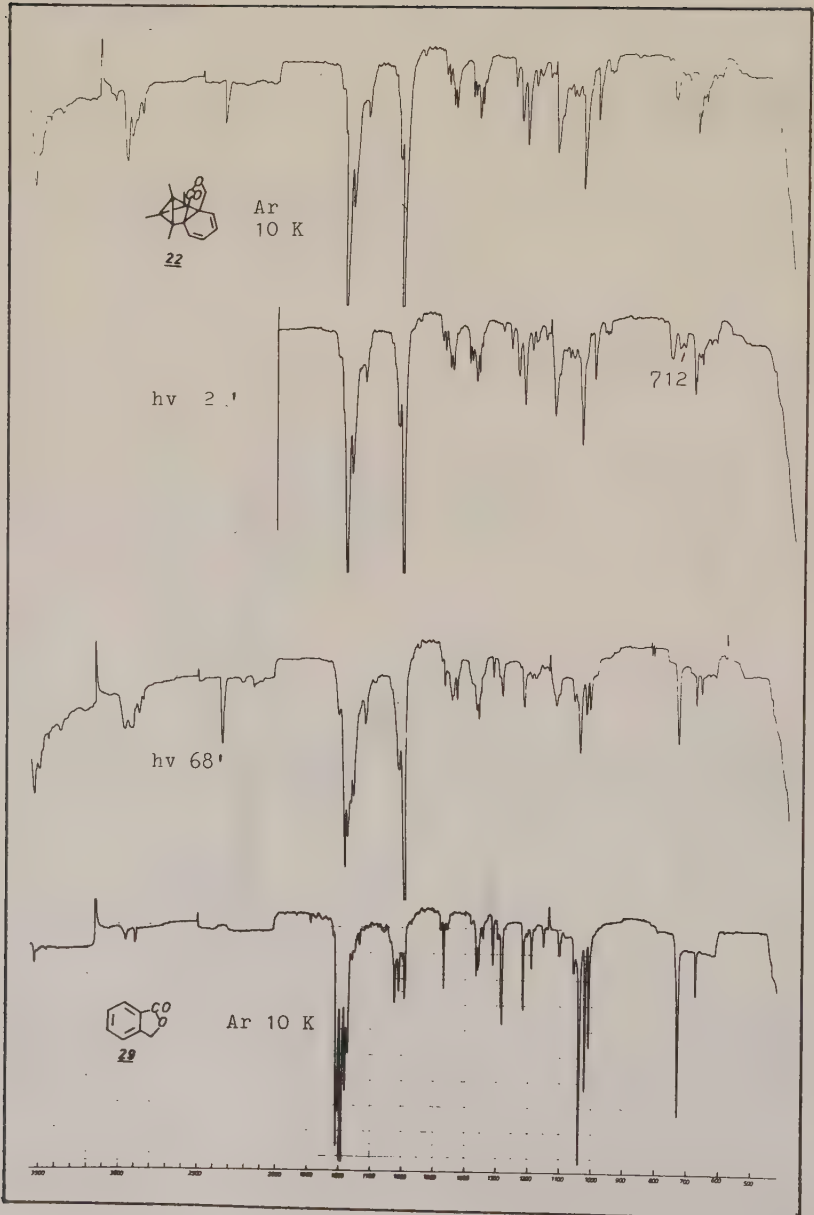


Abbildung 12



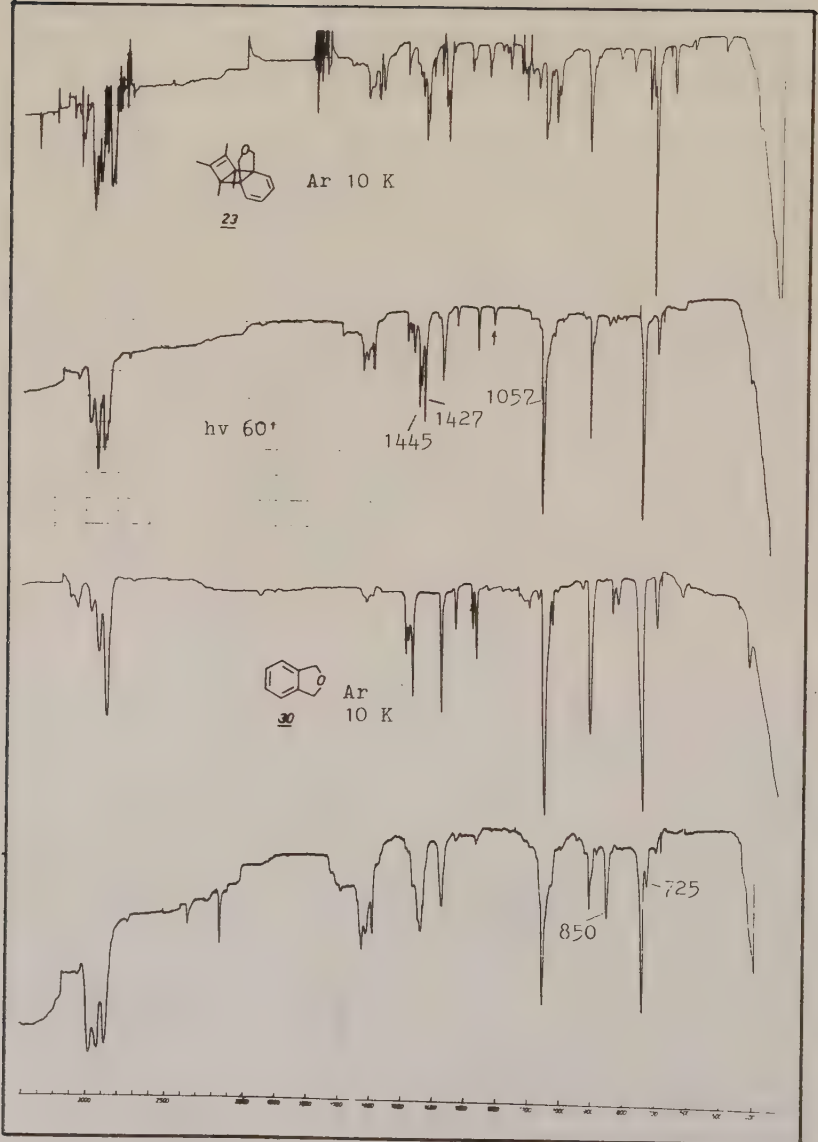
her bekannten Banden des Tetramethylcyclobutadiens bei 3000 - 2800, 1443, 1427 und 1057 cm^{-1} . Die Banden bei 1365 und 1048 cm^{-1} sind von den Absorptionen des Phthalids überdeckt. Bemerkenswert ist, daß die Banden des aromatischen Fragments wieder breiter und unschärfer sind und auch andere relative Intensitäten aufweisen als im Vergleichsspektrum von reinem matrixisoliertem Lacton 29.

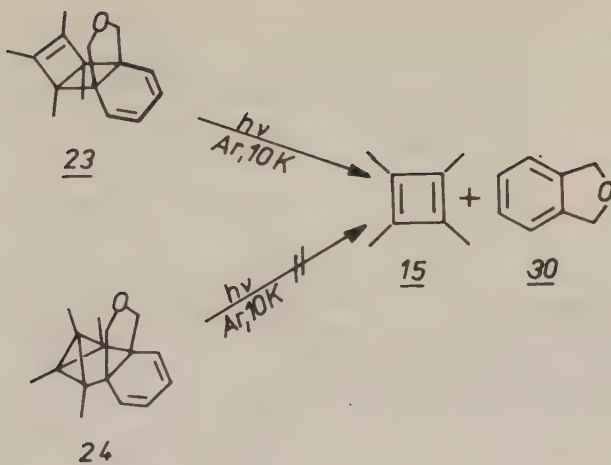
Die Fragmentierung der unter den gleichen Bedingungen belichteten isomeren Verbindung 22 erfolgt erwartungsgemäß wesentlich langsamer. Erst nach einer Belichtungszeit von 48 Minuten ist kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen. Im IR-Spektrum sind neben den Banden des Phthalids 29 die dem Tetramethylcyclobutadien zuzuordnenden Banden zu erkennen. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Belichtung deutet darauf hin, daß die Reaktion möglicherweise nicht einstufig, sondern über ein Zwischenprodukt verläuft. Ähnlich wie bei der Bestrahlung des Diesters 13 tritt zu Beginn der Belichtung eine schwache Bande bei 712 cm^{-1} auf, ohne daß schon Banden von 29 zu erkennen sind. Im Verlauf der Belichtung verschwindet diese Bande wieder. Ob es sich tatsächlich um ein Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg zu den Endprodukten 15 und 29 oder um ein photolabiles Nebenprodukt handelt, kann nicht entschieden werden.

1.1.5. Photolyse der Äther 23 und 24

Bestrahlt man den in einer Argonmatrix isolierten Äther 23 mit Hg-Niederdrucklampen, so ist nach etwa 8 Minuten kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen. Im IR-Spektrum erkennt man die Banden von Phthalan (30) und Tetramethylcyclobutadien (15), von denen jedoch die bei 1048 cm^{-1} von Phthalan überdeckt ist und die bei 1055 cm^{-1} nur als Schulter zu erkennen ist. Außerdem tritt eine schwache Bande bei 1210 cm^{-1} auf, deren Ursprung ungeklärt ist. Wird die Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen fortgesetzt, so nehmen nicht nur die zu 15 gehörenden, sondern auch die Phthalan-Banden sehr stark ab. Es sind zwei neue Absorptionen bei 850 und 725 cm^{-1} zu erkennen, die wahrscheinlich von Photoprodukten des Phthalans herrühren.

Abbildung 13



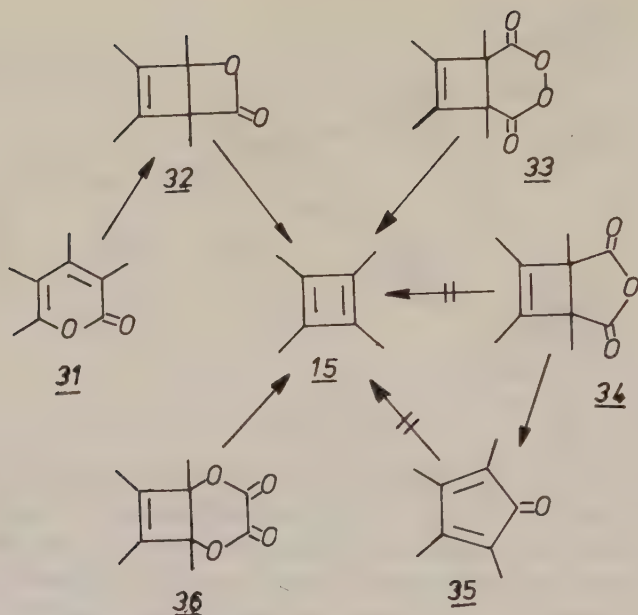


Der isomere Äther 24 erweist sich unter Matrixbedingungen bei 10 K als photostabil. Auch bei 12-stündiger Belichtung mit zwei Hg-Niederdrucklampen und 4-stündiger Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe sind im IR-Spektrum keine charakteristischen Bandenveränderungen festzustellen. Die Gründe für die erstaunliche Photostabilität von 24 hängen sicher mit dem Mechanismus der Photolyse der anderen Bicyclobutanderivate zusammen und werden weiter unten diskutiert.

1.2. Andere Photovorstufen von Tetramethylcyclobutadien

1.2.1. Vorbemerkung

Die bei der photochemischen Erzeugung von Tetramethylcyclobutadien aus den Tricyclen 12, 19, 21 und 23 stets mitentstehenden aromatischen Verbindungen 17, 27, 29 und 30 erschweren durch ihren Bandenreichtum eine genaue Analyse des IR-Spektrums von 15. Es kann nie ganz ausgeschlossen werden, daß zu 15 gehörende Banden von denen des aromatischen Partnermoleküls überdeckt sind. Wir haben daher nach anderen Photovorstufen gesucht, die ein Fragment mit einem möglichst bandenarmen IR-Spektrum wie CO₂ oder CO liefern. Die Verbindungen 31 - 36 erscheinen geeignet.



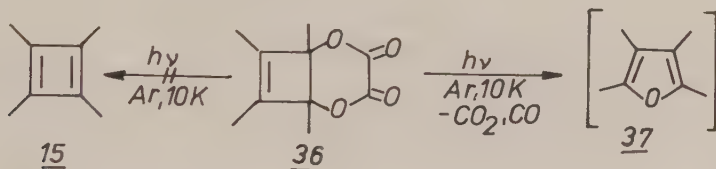
Wie MAIER und HARTAN gefunden haben, ergibt jedoch die Belichtung des matrixisolierten Anhydrids 34 bei 10 K nicht, wie von der Photospaltung der unsubstituierten Verbindung her anzunehmen ist, Tetramethylcyclobutadien, sondern unter CO_2 -Abspaltung ausschließlich Tetramethylcyclopentadienon (35), das sich seinerseits als photostabil erweist⁽²³⁾. Das Peranhydrid 33 ist nicht bekannt. Eine Synthese durch Behandeln des Anhydrids 34 oder der diesem zugrunde liegenden Carbonsäure mit über 90%-igem H_2O_2 und starken Säuren wäre zwar denkbar, da aber eine säurekatalysierte Umlagerung des Cyclobutenrings zu befürchten und der Umgang mit hochkonzentriertem H_2O_2 nicht ungefährlich ist, haben wir auf eine Synthese von 33 verzichtet, zumal sich das α -Pyrone 31 als wesentlich leichter zugänglich erwiesen hat. Eine zweifache CO_2 -Eliminierung aus dem Oxalat 36 könnte Tetramethylcyclobutadien liefern; Hinweise darauf, daß bei Belichtung dieser Weg eingeschlagen wird, erhielten MAIER und HOPPE⁽²⁴⁾. Als aussichtsreichste Photovorstufe ist zweifellos das Tetramethyl- α -pyrone 31 anzusehen, aus dem sich nach den

Ergebnissen der Photolyse der unsubstituierten Verbindung^{3,4,25)} und des Dimethylderivates (s. unten) über das bicyclische Lacton 32 eine glatte Abspaltung von CO_2 unter Bildung von Tetramethylcyclobutadien erzielen lassen sollte.

1.2.2. Photolyse von Oxalat 36

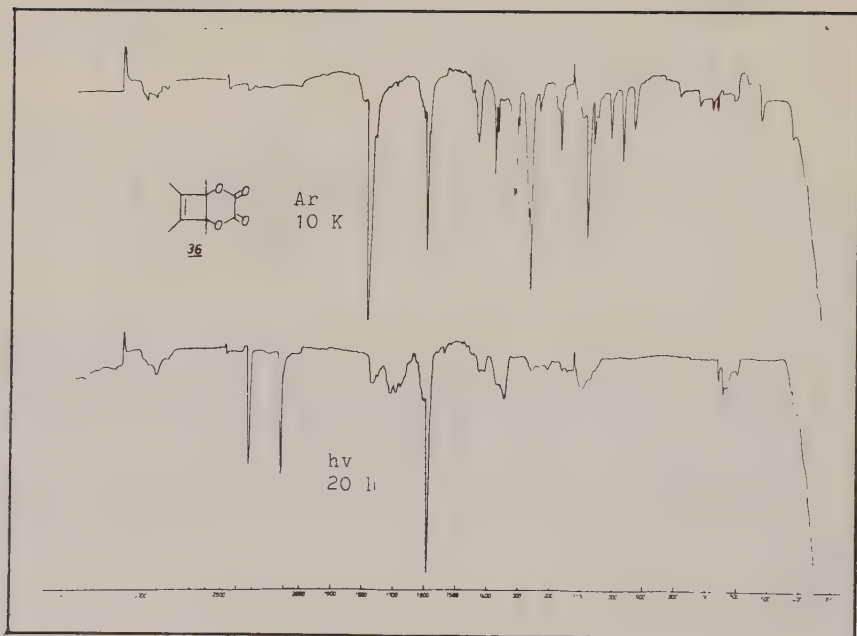
Das Oxalat 36 ist aus cis-Tetramethyl-cyclobuten-diol und Oxalylchlorid leicht und in guter Ausbeute synthetisierbar²⁶⁾.

Wird das in einer Argonmatrix eingebettete Oxalat 36 bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen (254 nm) oder längerwellig als 280 nm be-
lichtet, so entsteht CO_2 und CO, wie das Auftreten von IR-Banden bei 2340 und 2138 cm^{-1} beweist.



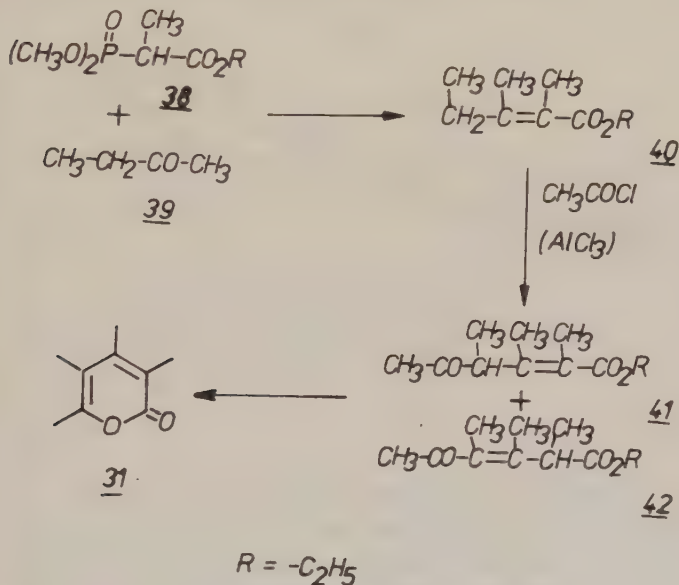
Es erfolgt also nicht die gewünschte zweifache CO_2 -Eliminierung. In dem nach vollständiger Photospaltung aufgenommenen IR-Spektrum sind lediglich breite, uncharakteristische Banden zu erkennen. Eine Identifizierung der gebildeten Produkte, speziell des sich formal durch CO_2 und CO-Abspaltung ergebenden Tetramethylfurans (37) oder dessen Photoprodukte, ist daher nicht möglich.

Abbildung 14



1.2.3. Synthese und Photolyse von Tetramethyl- α -pyron (31)

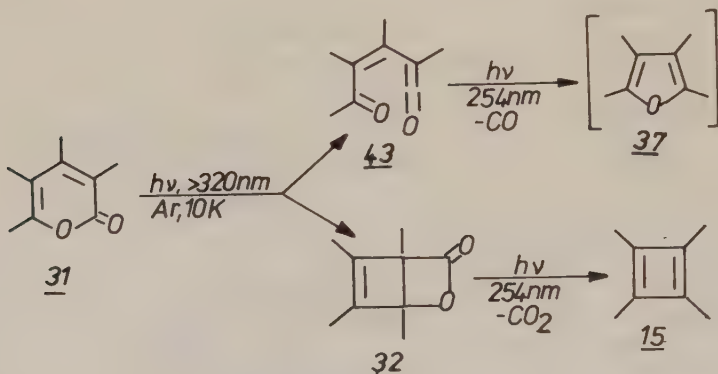
Tetramethyl- α -pyron (31) ist analog einem von LOHAUS für die Synthese verschiedener anderer alkylsubstituierter α -Pyrone beschriebenem Verfahren²⁷⁾ synthetisiert worden.



Durch Kondensation des Phosphonsäureesters 38 mit Methyläthylketon (39) erhält man gemäß einer Wittig-Reaktion das Crotonsäureester-Derivat 40^{28,29)}, das als cis/trans-Gemisch anfällt. Anschließende Acetylierung liefert ein relativ komplexes Produktgemisch, das wahrscheinlich aus cis/trans-Isomeren der α - β - und β - γ -ungesättigten Ester 41 und 42 besteht²⁷⁾. Es ist durch einfache Destillation nicht zu trennen und wird direkt weiterverarbeitet. Durch Abspaltung von Alkohol unter der Katalyse von Kalium-methylat erhält man daraus in zufriedenstellenden Ausbeuten das Tetramethyl- α -pyron.

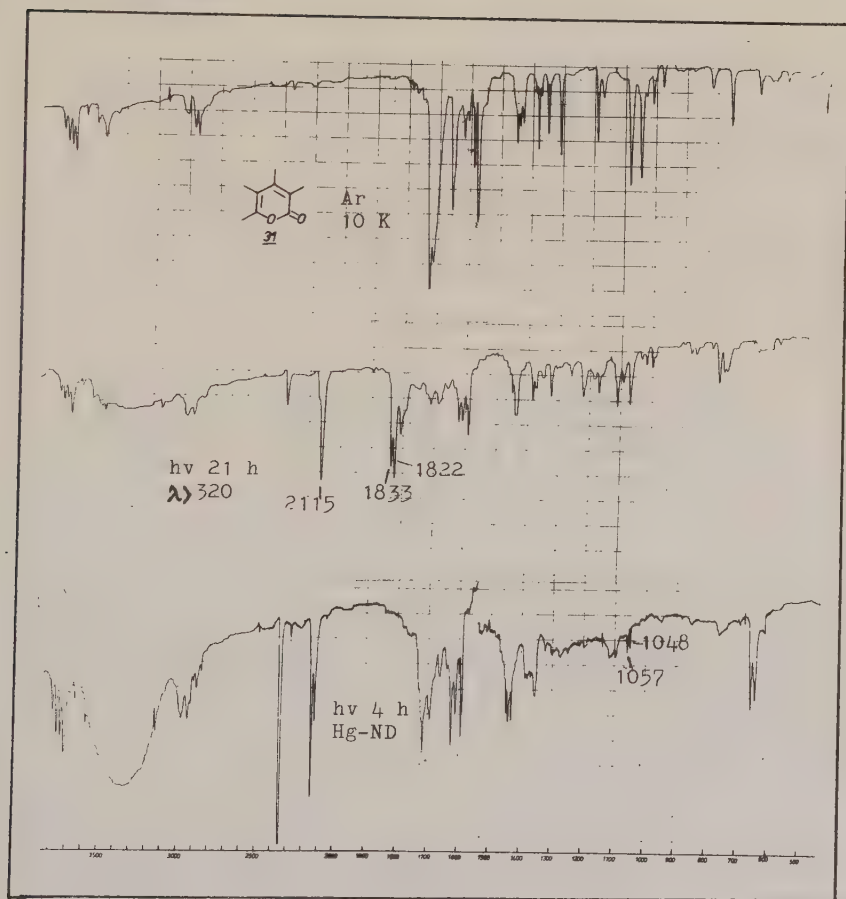
Sein NMR-Spektrum (CCl_4) zeigt vier eng beinander liegende, breite Singulett für jeweils eine Methylgruppe bei 2,15; 2,00; 1,90 und 1,87 ppm. Im IR-Spektrum (KBr) erscheint die Carbonylbande bei 1690 cm^{-1} , die Bande für die C=C-Doppelbindung bei 1640 cm^{-1} . Das UV-Maximum mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 3600$ liegt bei 300 nm.

Unsere auf den guten Erfahrungen mit dem unsubstituierten α -Pyron und dem Dimethylderivat 75 (s. unten) begründeten Hoffnungen, daß sich das Tetramethylderivat 31 ebensoglatt in das bicyclische Lacton 32 überführen ließe und dann unter CO_2 -Abspaltung Tetramethylcyclobutadien ergeben würde, sind leider nur zum Teil erfüllt worden.



Wird das in einer Argonmatrix isolierte α -Pyron 31 längerwellig als 320 nm bestrahlt und der Verlauf der Reaktion durch IR-Spektren verfolgt, so zeigt sich, daß neben dem Ringschluß zu dem bicyclischen Lacton 32 (Banden bei 1833 und 1822 cm^{-1}) die unerwünschte Ringöffnung zu dem Ketoketen 43 (relativ breite Bande bei 2115 cm^{-1}) in einem weit größerem Ausmaß abläuft, als dies bei dem unsubstituierten Grundkörper und dem Dimethylderivat zu beobachten ist. Außerdem benötigt man mit 20 Stunden eine wesentlich längere Belichtungszeit zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindung. Bei anschließender Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen (254 nm) nimmt die Carbonylbande des Bicyclus 32 schnell zugunsten von CO_2 (2340 cm^{-1}) ab. Nach längerem Belichten verschwindet auch die Ketenbande von 43 unter Bildung von CO (2138 cm^{-1}). Von der Photolyse des unsubstituierten α -Pyrons her ist bekannt, daß das 43 entsprechende Aldoketen bei Belichtung unter CO-Abspaltung Furan liefert. Daß Banden von Tetramethylfuran (37) nicht zu erkennen sind, mag seinen Grund darin haben, daß diese Verbindung unter den Belichtungsbedingungen ihrerseits nicht photostabil ist. Die im Carbonylbereich verbleibenden Banden könnten möglicherweise von solchen Isomerisierungsprodukten herrühren.

Abbildung 15

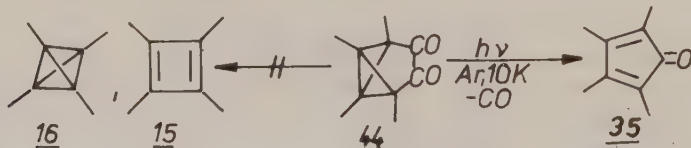


In dem trotz dieser unerwünschten Nebenreaktion relativ bandenarmen Endspektrum treten jene Banden deutlich hervor, die aufgrund der Photolysen der Tricyclen 12, 19, 21 und 23 dem Tetramethylcyclobutadien (15) zuzuordnen sind. Zusätzliche signifikante Banden sind nicht zu erkennen, so daß mit einiger Sicherheit gesagt werden kann, daß 15 nur Banden bei 3000 - 2800, 1445, 1437, 1427, 1365, 1057 und 1048 cm^{-1} besitzt.

1.3. Andere Photovorstufen von Tetramethyltetrahedran

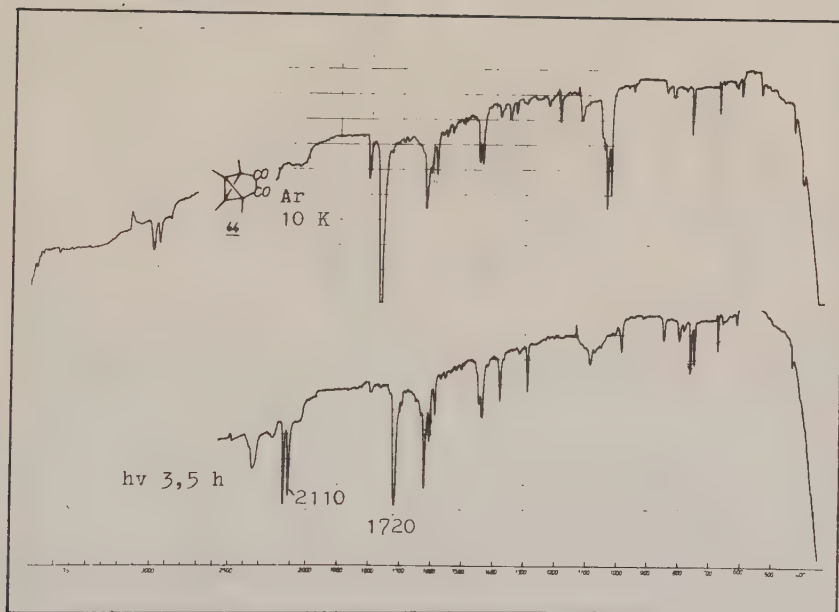
1.3.1. Belichtung von Diketon 44

Bei der Belichtung von matrixisoliertem Diketon 44³⁰⁾ mit Hg-Niederdrucklampen erfolgt nicht die erhoffte zweifache CO-Eliminierung unter der Bildung von Tetramethylcyclobutadien oder -cyclobutadien.



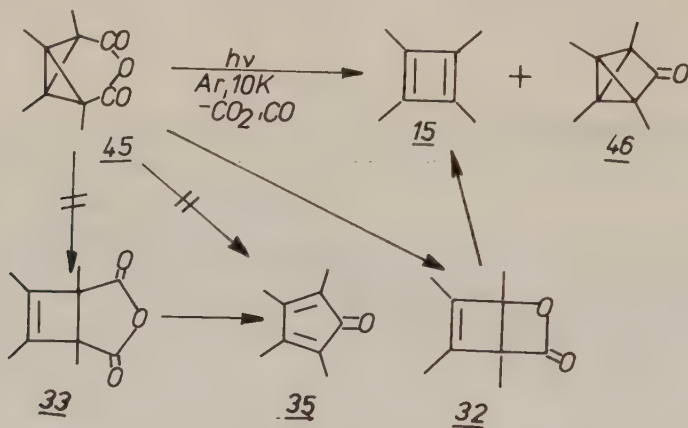
Unter Abspaltung von nur einem Äquivalent CO (2138 cm^{-1}) entsteht die gleiche Verbindung, die auch bei der Photolyse von matrixisoliertem Anhydrid 33 erhalten wird²³⁾, nämlich Tetramethylcyclopentadienon (35) (Bande bei 1720 cm^{-1}) und aus dem eine weitere CO-Eliminierung weder durch Belichten mit Hg-Hochdruck- noch mit Hg-Niederdrucklampen gelingt²³⁾. Daneben wird eine Keten-Spezies (2110 cm^{-1}) gebildet, die analog den bei der Bestrahlung der Tricyclopentanone 54 und 68 entstehenden Ketenen 66 und 71 (s. unten) die Struktur eines Cyclopropenylketens haben könnte. Beim Versuch, das gelbe Diketon 44 über seine UV-Absorption bei 405 nm durch Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe anzuregen, ist IR-spektrometrisch keine Bandenveränderung festzustellen.

Abbildung 16



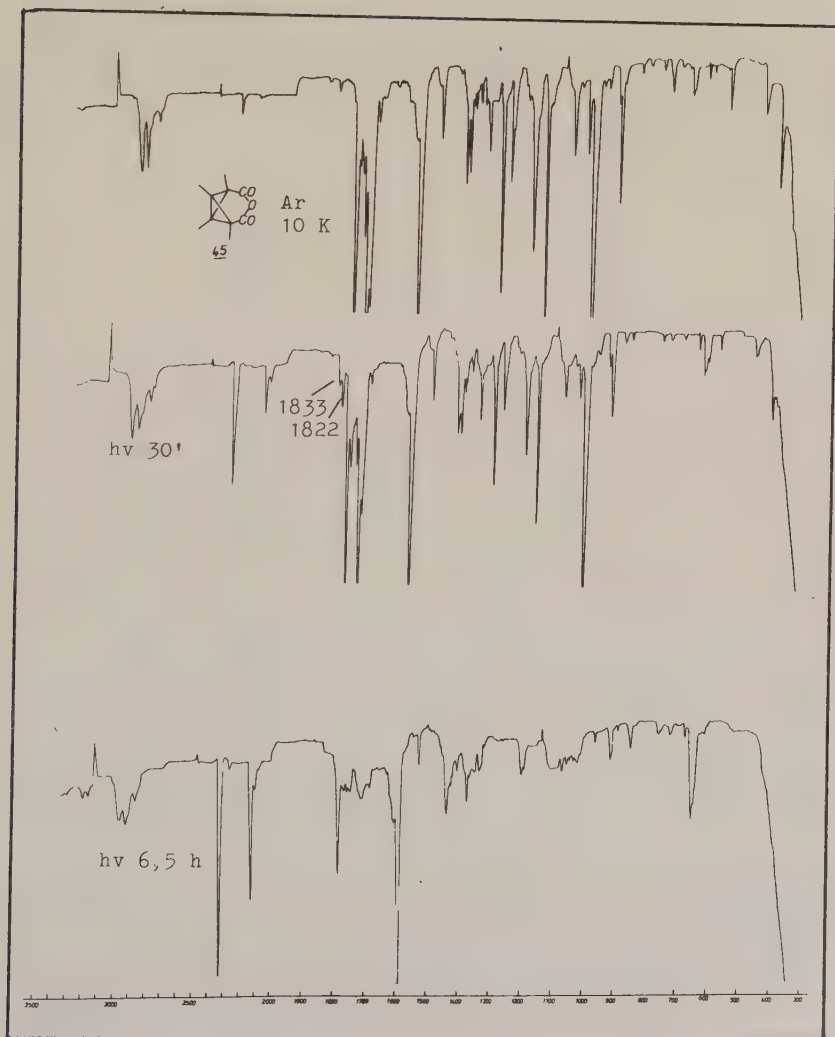
1.3.2. Belichtung von Anhydrid 45

Die Belichtung des in einer Argonmatrix isolierten Anhydrids 45³⁰⁾ bei 10 K liefert im Gegensatz zu seinem Cyclobuten-Isomeren 33 überhaupt kein Cyclopentadienon 35²³⁾, wie das Fehlen der für 35 charakteristischen IR-Bande bei 1720 cm^{-1} beweist.



Vielmehr ist durch 5-stündiges Belichten mit Hg-Niederdrucklampen eine fast vollständige Eliminierung von CO_2 und CO (IR-Banden bei 2340 und 2138 cm^{-1}) zu erzielen. Im Carbonylbereich verbleibt lediglich eine neu entstandene Bande geringer Intensität bei 1791 cm^{-1} . Die relativ hohe Lage dieser Carbonyl-Absorption deutet auf ein gespanntes cyclisches Keton wie das Tricyclopentanone 46 oder das Tetramethyl-bicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-on hin. Im IR-Spektrum sind die für 15 charakteristischen Banden bei 1057 und 1048 cm^{-1} schwach zu erkennen. Die im Verlauf der Belichtung zu registrierenden Banden bei 1833 und 1822 cm^{-1} lassen den Schluß zu, daß aus 45 zunächst unter CO -Abspaltung das bicyclische Lacton 32 gebildet wird, das dann anschließend unter Verlust von CO_2 in 15 übergeht. Dieser Reaktionsweg ist im Einklang mit dem Ergebnis einer präparativen Matrixbelichtung von Anhydrid 45 in einem organischen Glas bei 77 K , hier kann neben geringen Mengen des syn-Tricyclus 14 Tetramethyl- α -pyron (31) isoliert werden, das thermisch aus 32 entstanden sein kann.

Abbildung 17



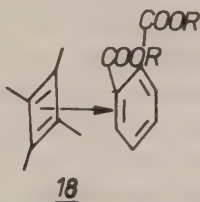
1.4. Diskussion der Ergebnisse

Die tricyclischen Verbindungen 12, 19, 21 und 23 werden durch Belichten schnell und quantitativ in Tetramethylcyclobutadien und den entsprechenden Aromaten gespalten. Durch Analyse der von den in einer Argonmatrix isolierten Belichtungsprodukten aufgenommenen IR-Spektren können dem Tetramethylcyclobutadien folgende IR-Absorptionen zugeordnet werden:

3000 - 2800	cm ⁻¹
1445	cm ⁻¹
1437 (Schulter)	cm ⁻¹
1427	cm ⁻¹
1365	cm ⁻¹
1057	cm ⁻¹
1048	cm ⁻¹

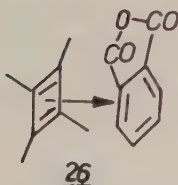
Während die Banden zwischen 3000 und 1365 cm⁻¹ sicher von C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen der Methylgruppen herühren, könnte der Ursprung der beiden relativ schwachen Banden bei 1057 und 1048 cm⁻¹ in Ringdeformationsschwingungen des Vier-rings liegen. Nimmt man für Tetramethylcyclobutadien die gleiche Symmetrie wie für den unsubstituierten Grundkörper an, so zeigt ein Vergleich beider IR-Spektren, daß dies nicht unvernünftig ist. Das unsubstituierte Cyclobutadien ist durch zwei IR-Absorptionen, einer von der asymmetrischen Ringdeformationsschwingung herrührenden Bande bei 1240 cm⁻¹ und einer Bande bei 570 cm⁻¹, die den "out-of-plane"-Schwingungen der Wasserstoffe zuzuordnen ist, charakterisiert. Da wegen der Substitution durch die Methylgruppen eine der 570er Bande entsprechende Absorption nicht auftreten kann, ist für das Tetramethylderivat 15 außer den Banden der Methylgruppen nur eine IR-aktive Schwingung, nämlich die Ringdeformationsschwingung zu erwarten. Berücksichtigt man die durch die Einführung der Methylgruppen vergrößerten schwingenden Massen, so ist die Erniedrigung der Schwingungsfrequenz um etwa 200 Wellenzahlen verständlich. Stimmt diese Interpretation, dann wären diese beiden schwachen Banden somit die einzigen IR-Absorptionen, die für das Ringgerüst des Tetramethylcyclobutadiens charakteristisch sind.

Die UV-Spektren zeigen, daß Tetramethylcyclobutadien als guter Elektronendonator anzusehen ist. Diese Eigenschaft äußert sich in der Bildung von Charge-transfer-Komplexen, wenn das bei der Belichtung mitentstehende aromatische Partnermolekül ein guter Elektronenakzeptor wie Phthalsäuranhydrid oder Phthalsäuredimethylester ist. Daß die für solche Komplexe verantwortlichen Bindungskräfte jedoch nur schwach sein können, wird deutlich durch die Lösungsmittelabhängigkeit der Charge-transfer-Bande von 18, die nur in Matrices mit großer Viskosität zu beobachten ist.



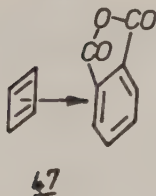
$$\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$$

$$\epsilon \approx 380$$



$$\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$$

$$\epsilon \approx 1800$$



$$\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$$

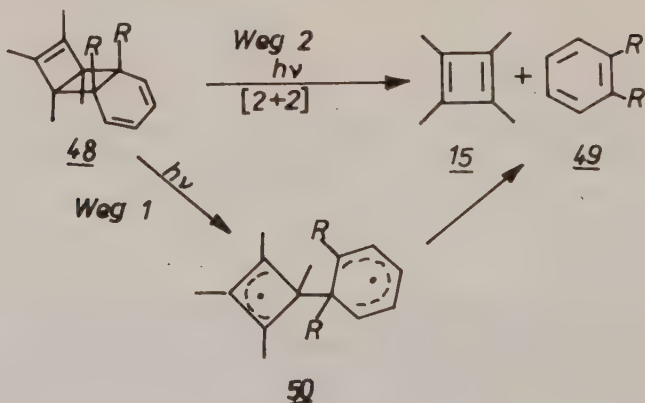
$$\epsilon \approx 500$$

Ein Vergleich der drei Charge-transfer-Komplexe 18, 26 und 47 zeigt, daß das beobachtete Absorptionsmaximum längerwellig und intensiver wird, wenn das als Elektronendonator dienende Cyclobutadien elektronenreicher beziehungsweise das Akzeptormolekül elektronenärmer wird - mit anderen Worten, wenn sich die Energiedifferenz zwischen Donor- und Akzeptorniveau verringert.

Bei der Belichtung der matrixisolierten Bicyclobutanderivate 13, 20 und 22 entsteht ebenfalls Tetramethylcyclobutadien und das entsprechende aromatische Fragment. Dies ergibt sich aus

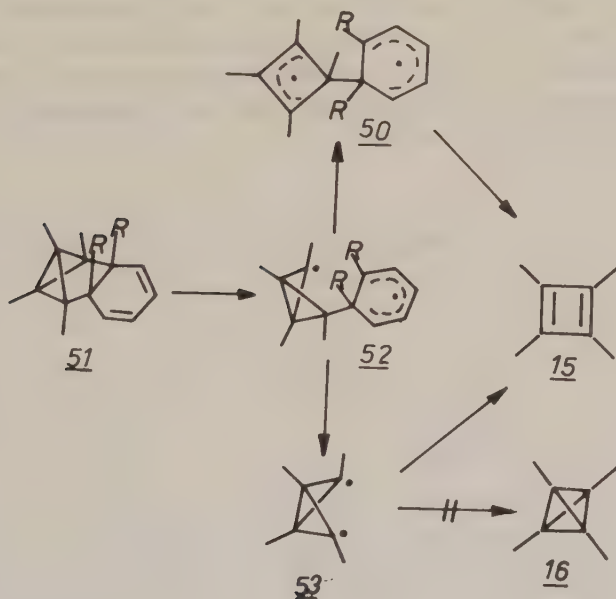
der Übereinstimmung der von den Belichtungsprodukten gemessenen IR- und UV-Spektren mit den bei der Belichtung von 12, 19 und 21 erhaltenen. Allerdings verläuft die Spaltung nicht ganz so glatt wie bei den Cyclobutenderivaten. Sie erfolgt vor allem sehr viel langsamer; der Äther 24 ist sogar photostabil. Im Falle des Diesters 13 und des Lactons 22 scheint ein Zwischenprodukt eine Rolle zu spielen. Bei der Belichtung des Anhydrids 20 kann ein Nebenprodukt nachgewiesen werden.

Als Mechanismus für die Spaltung der Cyclobutenverbindungen 12, 19, 21 und 23 läßt sich einmal eine Zweistufen-Reaktion über das durch Delokalisation stabilisierte Diradikal 50 oder eine photochemisch erlaubte synchrone [2+2]-Cycloreversion diskutieren. Die zweite Möglichkeit erscheint uns wahrscheinlicher. Würde nämlich die Reaktion nach Weg 1 ablaufen, dann müßte, da sich kein Zwischenprodukt nachweisen läßt, die Bildung des Diradikals 50 der langsamere und geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein und der Substituent R einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Das ist aber nicht der Fall; das Anhydrid 19 wird genauso schnell gespalten wie das Ätherderivat 23.



Der Photolyse der Bicyclobutenderivate liegt sicher ein anderer Mechanismus zugrunde. Das Ätherderivat 24 läßt sich überhaupt nicht photochemisch spalten, bei den anderen Derivaten 13, 20 und 22 erfolgt die Photolyse im Vergleich zu den Cyclobutenisomeren wesent-

lich langsamer. Folgender mehrstufiger Mechanismus erscheint daher plausibel: Zunächst erfolgt eine Spaltung der Bindung zwischen dem Bicyclobutan- und dem Cyclohexadienteil des Moleküls - allerdings nur dann, wenn das entstehende Diradikal 52 durch konjugative Wechselwirkung mit einer in Nachbarschaft stehenden Carbonylgruppe (13, 20, 22) stabilisiert werden kann, nicht aber, wenn - wie im Falle des Äthers 24 - eine solche Gruppe fehlt.



Ob aus 52 direkt die vollständige Abspaltung des Aromaten unter Zurücklassung von Diradikal 53 erfolgt, oder zunächst eine Isomerisierung im Bicyclobutananteil zu dem Diradikal 50 abläuft, das dann unter Abspaltung des Aromaten Tetramethylcyclobutadien (15) ergäbe, bleibt Spekulation. Da sich jedoch bei 10 K keine Hinweise auf die Bildung von 16 ergeben haben, kann man sagen, daß - wenn die Reaktion über das Bicyclobutandiyl-Diradikal 53 abläufe - dieses nicht erst Tetramethyltetrahedran, sondern direkt Tetramethylcyclobutadien ergäbe.

Das Oxalat 36 ist als Photovorstufe für Tetramethylcyclobutadien nicht geeignet. Dagegen läßt sich aus dem Tetramethyl- α -pyron (31) über das bicyclische Lacton 32 Tetramethylcyclobutadien erzeugen. Das IR-Spektrum bestätigt die Ergebnisse der Photolysen der tricyclischen Vorstufen. Allerdings ist die Bildung des Ketoketens 43 und der daraus folgenden Photoprodukte nicht zu vermeiden.

Die beiden potentiellen Tetrahedranvorstufen, das Diketon 44 und das Anhydrid 45, reagieren bei Belichtung nicht im gewünschten Sinne. Während das Diketon 44 Tetramethylcyclopentadienon (35) ergibt, ist die Photospaltung von Anhydrid 45 uneinheitlich; über das bicyclische Lacton 32 scheint jedoch zum Teil Tetramethylcyclobutadien zu entstehen.

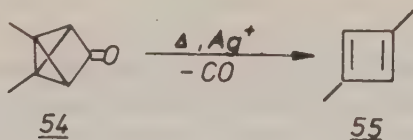
2. Dimethylcyclobutadien, Dimethyltetrahedran

2.1. Photolyse von 1,5-Dimethyl-tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (54)

2.1.1. Vorbemerkung

Die Ringverengung cyclischer Ketone durch photochemische CO-Eliminierung ist eine bekannte Reaktion³¹⁾. Aus diesem Blickwinkel sind Tricyclopentanone als aussichtsreiche Photovorstufen zur Erzeugung von Tetrahedranen anzusehen. Eine Untersuchung der Photochemie des erstmals von DOERING und POMERANTZ hergestellten Dimethyltricyclopentanons 54³²⁾, insbesondere in Edelgasmatrizes bei extrem tiefen Temperaturen, lag daher nahe.

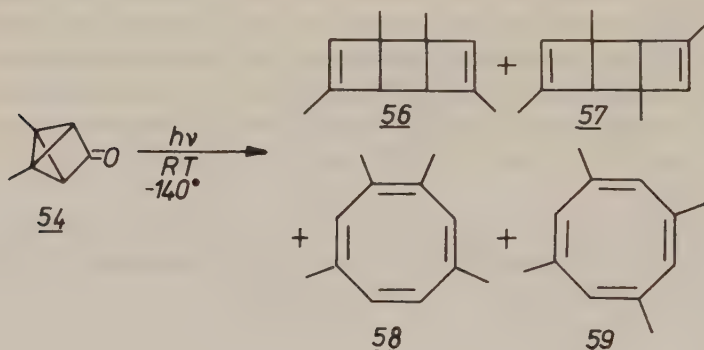
Bei Erhitzen auf 100°C oder durch Katalyse mit Silberperchlorat wird 54 decarbonyliert^{33,34)}. Abfangprodukte weisen auf 1,3-Dimethylcyclobutadien (55) als Zwischenprodukt hin.



Über das photochemische Verhalten von 54 ist wenig bekannt. Lediglich MASAMUNE berichtet über eine Gasphasenphotolyse³³⁾, gibt aber nur die Zusammensetzung der bei -190°C, nicht aber bei -80°C kondensierbaren Belichtungsprodukte von Acetylen(2%), Propin (6%) und Butin (2%) an, über andere Produkte wird in dieser Arbeit nichts ausgesagt. MAIER und KREILING haben bei Belichtungsversuchen von 54 in inerten Lösungsmitteln keinen Umsatz feststellen können, während sie bei Verwendung von Methylenechlorid als Lösungsmittel eine wahrscheinlich säurekatalysierte Isomerisierung zu einem Dimethylcyclopentadienon beobachtet haben²⁰⁾.

2.1.2. Belichtung in Lösung

Werden verdünnte Lösungen von 54 in Äther oder Tetrahydrofuran bei verschiedenen Temperaturen, die zwischen Raumtemperatur und -140°C liegen können, mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so läßt sich trotz der ungünstigen UV-Absorption von 54 bei genügend langen Belichtungszeiten eine CO-Eliminierung erzielen.

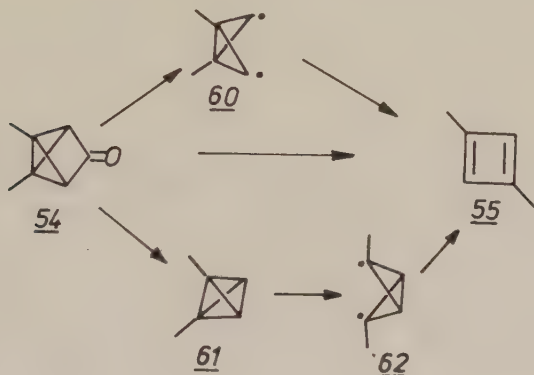


Unabhängig von der Temperatur erhält man dabei Produktgemische, die aus den Dimeren des 1,3-Dimethylcyclobutadiens, den tricyclischen Verbindungen 56 und 57, deren Photoprodukten, den Cyclo-octatetraenderivaten 58³⁵⁾ und 59³⁶⁾, und wahrscheinlich verschiedenen methylsubstituierten Benzolen bestehen. Ein Belichtungsversuch mit Dimethyläther- d_6 und Tetrahydrofuran- d_8 als Lösungsmittel ist bei -140°C durchgeführt worden. Nach einem bei -120°C aufgenommenen NMR-Spektrum entstehen auch bei dieser Temperatur die gleichen Produkte⁺⁾ .

Die Identifizierung der bisher unbekannten Tricyclen 56 und 57 ist durch Vergleich ihrer NMR- und IR-Spektren mit den auf unabhängigem Weg synthetisierten Verbindungen (s. unten) erfolgt. Übrigens können 56 und 57 aus dem Rohprodukt durch Chromatographie an SiO_2 abgetrennt und durch Thermolyse in die bekannten Cyclo-octatetraene 58 und 59 überführt werden.

⁺⁾ Herrn Prof. J.M.F. OTH, ETH Zürich, danken wir für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Messungen.

Aufgrund der gebildeten Tricyclen 56 und 57 ist sicher anzunehmen, daß intermediär 1,3-Dimethylcyclobutadien gebildet wird.

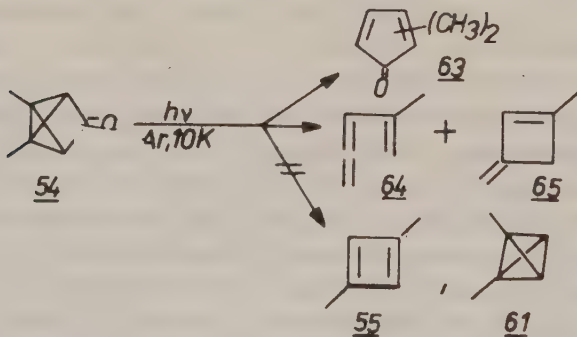


Für die ausschließliche Bildung von 55 gibt es mehrere Erklärungs-möglichkeiten. Aus Berechnungen ist bekannt, daß gleichzeitig mit dem Bruch der Bindung zwischen C-3 und C-2 ein Bruch der Bindung zwischen C-1 und C-5 einhergehen sollte³⁷⁾, das heißt, daß das durch α -Spaltung zunächst entstehende Diradikal sofort zum 1,3-Di-methylcyclobutenylketyl-Diradikal isomerisierte, das dann durch CO-Abspaltung in 55 übergehen könnte. Es wäre auch denkbar, daß eine cheletrope CO-Eliminierung direkt zum Dimethyltetrahedran (61) führte, das unter den Belichtungsbedingungen thermisch nicht stabil wäre. Da der Bruch der C-C-Bindung zwischen den beiden Methylgruppen begünstigt sein sollte, ließe sich auch so die ausschließliche Bildung von 55 erklären. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, daß das Bicyclobutandiyl-Diradikal 60 gar nicht erst zu 61 schließt, sondern direkt zum Dimethylcyclobutadien 55 isomerisiert.

Da in einer Edelgasmatrix bei 10 K die Chance gegeben wäre, das eventuelle Zwischenprodukt 61 oder 55 direkt spektroskopisch zu erfassen, haben wir uns auf diesem Wege eine Klärung des Reak-tionsablaufs erhofft.

2.1.3. Belichtung in Matrices

Belichtet man das in einer Edelgasmatrix eingebettete Dimethyltricyclopentanon 54 bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen, so sind nach etwa 10 - 20 Stunden die IR-Banden der Ausgangsverbindung vollständig verschwunden und man beobachtet eine neue Bande bei 2138 cm^{-1} , die von CO herrührt, eine schwache Bande bei 1720 cm^{-1} , die wir einem Dimethyltricyclopentanon 63 zuordnen, und außerdem Banden bei 1940 , 881 , 851 und 846 cm^{-1} . Letztere gehören weder zu 1,3-Dimethylcyclobutadien (55) noch zu einem Dimethylcyclopentadienon 63, wie wir durch unabhängige Synthese dieser Verbindungen in Argonmatrices zeigen konnten (s. unten), sondern sind einem Gemisch des Methylvinylallens 64 und des Methylencyclobutens 65 zuzuordnen. Bei einem Versuch in einer Paraffinölmatrix bei 77 K sind ebenfalls die Banden von 64 und 65 zu registrieren.



Zur Absicherung dieses Befundes haben wir 64^{38,39)} und 65⁴⁰⁾ synthetisiert und die IR-Spektren der in Argon isolierten Substanzen gemessen (Verbindung 64 haben wir durch eine präparative Raumtemperaturbelichtung von 65 und anschließende gaschromatographische Trennung rein erhalten).



Abbildung 18

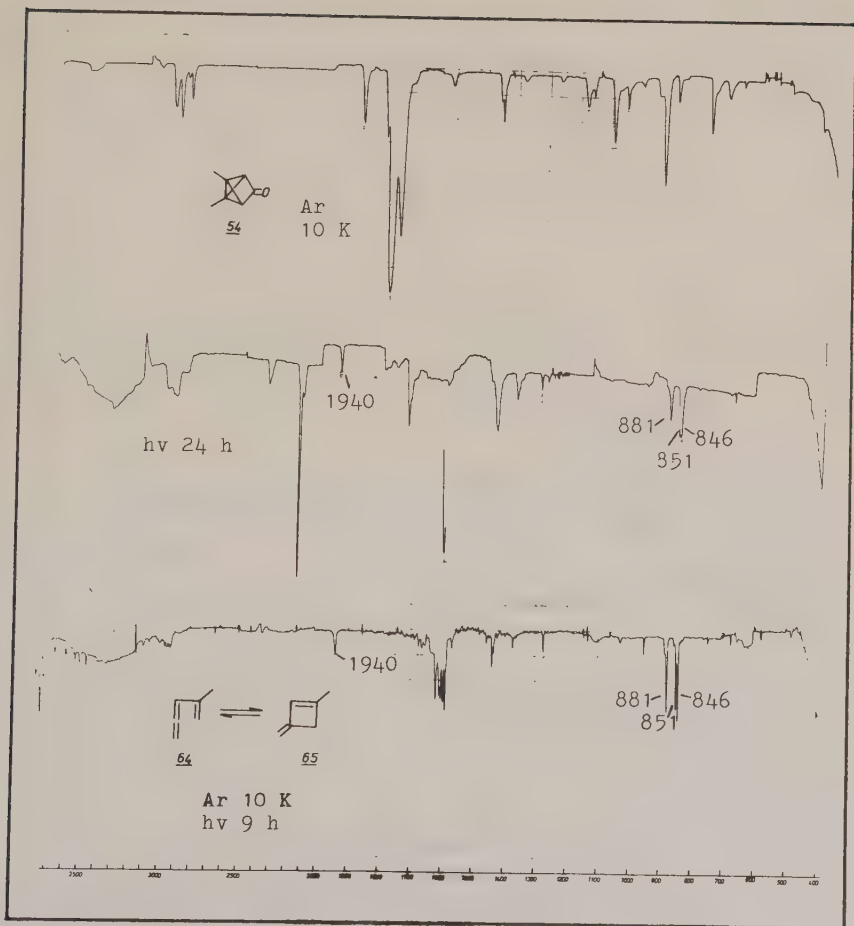
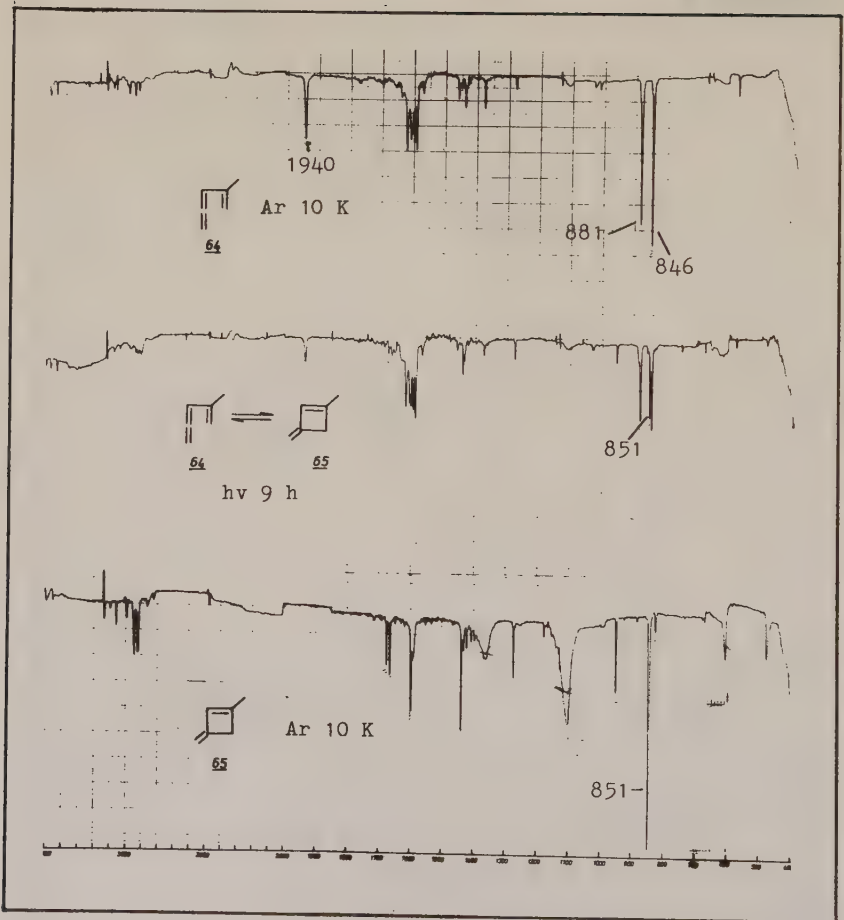


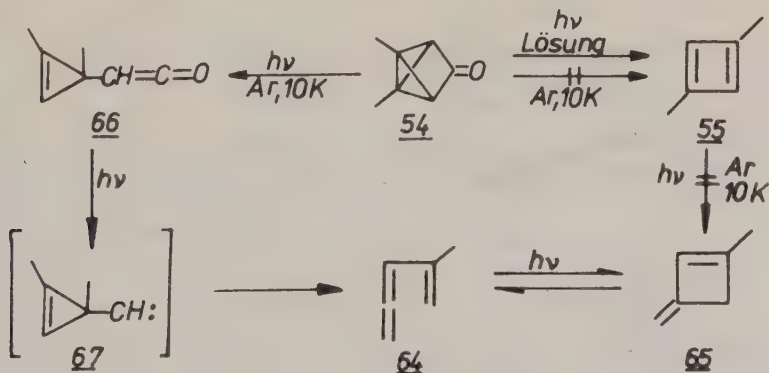
Abbildung 19



Es hat sich außerdem gezeigt, daß 64 und 65, matrixisoliert in Argon, durch Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen ineinander überführt werden können, das heißt, daß sich bei Belichtung ein Photo-gleichgewicht zwischen beiden einstellt. Die so erhaltenen IR-Spek-tren sind mit dem Endspektrum der Photolyse von 54 praktisch iden-tisch.

Verfolgt man den Belichtungsverlauf durch IR-Spektren, so ergeben sich für die Deutung des Mechanismus wichtige Hinweise. Zu Beginn der Bestrahlung tritt parallel zur Bandenabnahme der Ausgangsver-bindung eine schwache Bande bei etwa 2105 cm^{-1} auf, während noch kaum CO gebildet ist. Der Lage nach ist diese Bande einem Keten zuzuordnen. Während im weiteren Verlauf der Belichtung die CO-Bande stärker zunimmt, bleibt die Größe der Keten-Bande etwa konstant und verschwindet erst gegen Ende der Belichtung.

Wir nehmen daher an, daß aus 54 zunächst das Cyclopropenylketen 66 entsteht. Das in einem zweiten photochemischen Schritt durch De-carboxylierung gebildete Carben 67 stabilisiert sich durch 1,5-Wasserstoffverschiebung zum Allen 64.

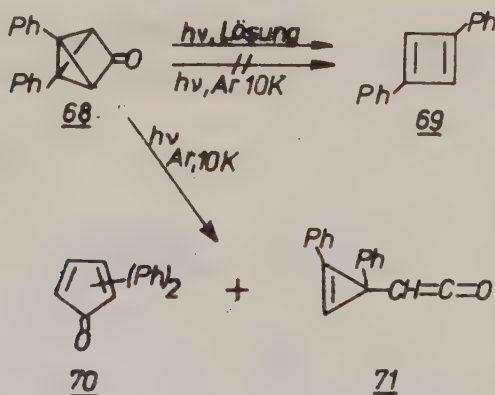


Eine einleuchtende Erklärung für die seltsam anmutenden Unter-schiede im photochemischen Verhalten von 54, matrixisoliert bei 10 K oder 77 K einerseits und in Lösung oberhalb -140°C anderer-seits, ist schwer zu geben, zumal wir haben ausschließen können, daß 65 ein durch Wasserstoffverschiebung aus 1,3-Dimethylcyclo-

butadien (55) entstandenes Produkt ist. Matrixisoliertes 55 ist photostabil (s. unten). Denkbar wäre allerdings, daß aus dem Carben 67 durch eine Einschiebung in die C-C-Bindung zwischen beiden Methylgruppen das Cyclobutadien 55 - anders als bei seiner photochemischen Erzeugung aus dem bicyclischen Lacton 76 (s. unten) - im Triplett-Zustand entstünde, aus dem heraus eine Wasserstoffverschiebung zu dem Methylencyclobuten 65 möglich wäre.

2.1.4. Belichtung von Diphenyltricyclopentanon 68

Bei dem Diphenyltricyclopentanon 68⁴¹⁾ ist eine Wasserstoffverschiebung wie im Falle des Dimethylderivates 54 und damit die Bildung von zu 64 und 65 analogen Verbindungen nicht möglich. Die Raumtemperaturbelichtung einer Lösung von 68 in Tetrahydrofuran verläuft ähnlich der von 54. Die isolierten Produkte lassen darauf schließen, daß 1,3-Diphenylcyclobutadien (69) intermediär gebildet wird^{20,42)}. Wir haben daher 68, isoliert in einer Argonmatrix bei 10 K, also unter den gleichen Bedingungen wie 54, mit Hg-Niederdrucklampen belichtet.



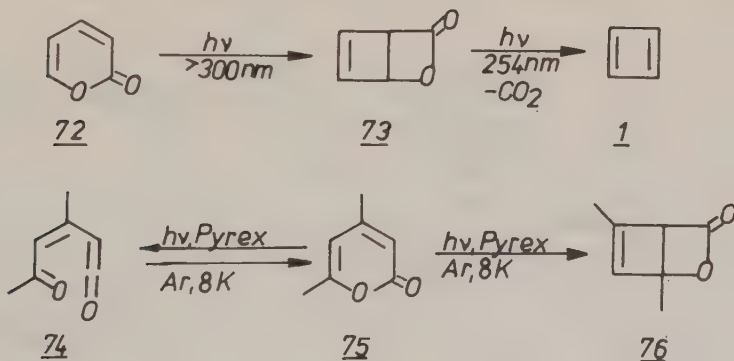
Die IR-Spektren zeigen, daß praktisch keine Decarbonylierung stattfindet, sondern hauptsächlich eine Isomerisierung zu einem Diphenylcyclopentadienon 70 erfolgt. Außerdem wird ein Keten gebildet (Bande bei 2110 cm^{-1}), das die Struktur 71 besitzen könnte, aber im Gegensatz zu seinem Dimethylanalogon 66 auch bei längerem Belichten photostabil ist.

2.2. Photolyse von 4,6-Dimethyl- α -pyron (75)

2.2.1. Vorbemerkung

Nach unseren Ergebnissen der Raumtemperaturbelichtung und den ersten Versuchen zur Photolyse des Dimethyltricyclopentanon 54 in Edelgasmatrixen hat die Vermutung nahe gelegen, daß es sich bei dem in der Argonmatrix gebildeten Photoprodukt um Dimethyltetra-
hedran oder 1,3-Dimethylcyclobutadien handeln könnte, zumal wir die Bildung von sekundären Spaltprodukten wie Acetylen oder Propin haben ausschließen können. Eine Klärung dieser Frage sollte dann möglich sein, wenn es gelänge, 1,3-Dimethylcyclobutadien auf unabhängigem Wege zu synthetisieren.

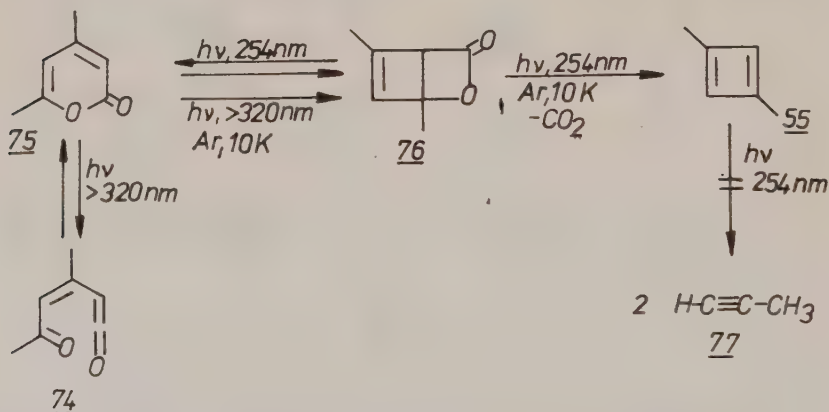
Das unsubstituierte Cyclobutadien (1) läßt sich durch Belichten von matrixisoliertem α -Pyron (72) über das bicyclische Lacton 73 leicht herstellen^{3,4,5,25}).



Auch von Dimethyl- α -pyron 75 ist aus Arbeiten von CHAPMAN bekannt, daß es sich durch Belichten in das bicyclische Lacton 76 überführen läßt⁴³), so daß es nahe gelegen hat, 75 als Photovorstufe zur Erzeugung von 1,3-Dimethylcyclobutadien einzusetzen.

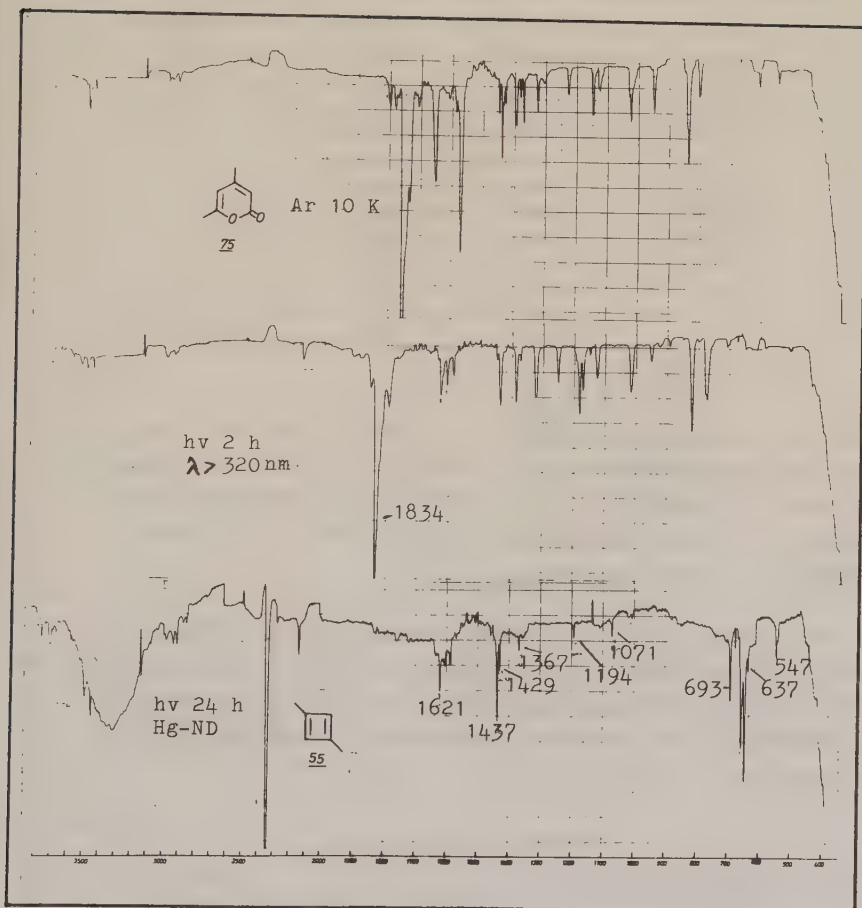
2.2.2. Belichtung in Matrices

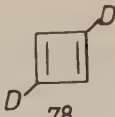
Belichtet man das in einer Argonmatrix eingebettete Dimethyl- α -pyron 75 mit monochromatischem Licht von 313 nm Wellenlänge oder längerwellig als 320 nm, so nimmt die Carbonylbande der Ausgangsverbindung schnell zugunsten einer neuen Bande bei 1834 cm^{-1} ab, die von dem bicyclischen Lacton 76 herrührt. Nach einer Belichtungszeit von zwei Stunden sind die Banden von α -Pyron 75 vollständig verschwunden. Die Bildung des Ketocarbens 74 (kleine, relativ breite Bande bei etwa 2120 cm^{-1}) ist im Vergleich zur Belichtung des unsubstituierten Grundkörpers 73 und des Tetramethylderivates 31 erstaunlich gering. Strahlt man anschließend mit Hg-Niederdrucklampen (254 nm) ein, so erfolgt eine rasche CO_2 -Abspaltung unter Bildung des 1,3-Dimethylcyclobutadiens (55). Außerdem nehmen zu Beginn der kurzwelligen Bestrahlung die Banden der Ausgangsverbindung 75 wieder zu, im weiteren Verlauf der Belichtung jedoch dann gleichmäßig mit den Banden von 76 zugunsten von CO_2 und 55 ab. Offenbar liegt ein Photogleichgewicht zwischen 75 und 76 vor, aus dem 76 irreversibel zum Dimethylcyclobutadien 55 und CO_2 abreagiert.



Nach einer Belichtungszeit von drei Stunden sind die IR-Banden von 75 und 76 vollständig verschwunden. Von denen im IR-Spektrum verbleibenden Banden sind folgende dem 1,3-Dimethylcyclobutadien zuzuordnen:

Abbildung 20



IR-Banden von  <u>55</u> [cm ⁻¹]	IR-Banden von  <u>78</u> [cm ⁻¹]
3000 - 2800 1621 1437 1429 1367 1194 1071 693 637 547	- - - - - 1216 1182 781 654 (CO ₂ ^{5,45}) 633 583 576 536

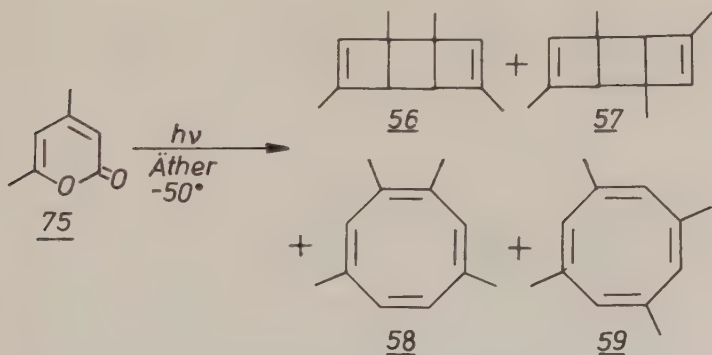
Läßt man die wahrscheinlich von den Schwingungen der Methylgruppen herrührenden Banden (3000 - 2800, 1437 - 1367 cm⁻¹) unberücksichtigt, so zeigt ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des das gleiche Substitutionsmuster aufweisende Dideuteriocyclobutadiens 78⁴⁴⁾ große Ähnlichkeit.

Im Gegensatz zum unsubstituierten Grundkörper ist das 1,3-Dimethylcyclobutadien (55) photostabil. Auch nach 24-stündigem Belichten mit Hg-Niederdrucklampen ist keine Veränderung des IR-Spektrums und keine Spur des zu erwartenden Spaltprodukts Propin zu erkennen.

2.2.3. Belichtung in Lösung

Zum Identitätsbeweis der bei der Photolyse von Dimethyltricyclopentanon 54 entstandenen Tricyclen 56 und 57 ist es notwendig gewesen, diese auf unabhängigem Weg zu synthetisieren, um dann einen direkten Spektrenvergleich durchführen zu können. Da sich 75 unter Matrixbedingungen glatt in 1,3-Dimethylcyclobutadien über-

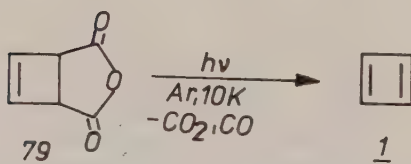
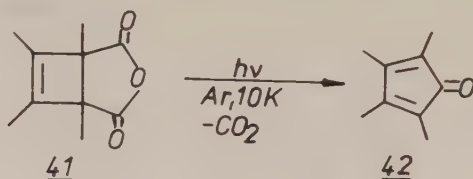
führen läßt, haben wir versucht, das Dimethyl- α -pyron 75 auch zur Synthese größerer Mengen der Dimeren 56 und 57 zu verwenden. Bei Raumtemperaturbelichtungen von 75 in Äther mit Hg-Niederdrucklampen läßt sich keine Umsetzung feststellen. Der Grund hierfür kann einmal darin liegen, daß die UV-Absorption von 75 bei 254 nm zu gering ist, wahrscheinlicher ist aber, daß bei Raumtemperatur die thermische Rückreaktion des bicyclischen Lactons 76 zu schnell ist, so daß sich keine genügend große Stationärkonzentration an 76 aufbauen kann^{43,46}). Durch Belichten mit einer Hg-Hochdrucklampe bei -50°C ist jedoch eine vollständige CO_2 -Eliminierung möglich.



Es entstehen dieselben Produkte wie bei der Photolyse des Dimethyltricyclopentanon 54. Durch präparative Gaschromatographie lassen sich die Tricyclen 56 und 57 rein abtrennen, allerdings nur unter großen Verlusten, da bei der notwendigen Temperatur von 100°C schon die Isomerisierung zu den Cyclooctatetraenderivaten 58 und 59 einsetzt³⁵). Das Dimere 57 [IR (Film): $1620, 820\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4 , δ -Skala): 5,57 (m), 2H; 2,07 (s), 2H; 1,60 (d), 6H; 1,20 (s), 6H; MS: $m/e = 160\text{ (M}^+)$] läßt sich durch 2-stündiges Erhitzen auf 125°C glatt in 59 überführen. Ebenso führt die Thermolyse von 56 [IR (Film): $1620, 820, 780\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4 , δ -Skala): 5,67 (m), 2H; 2,46 (s), 2H; 1,55 (d), 6H; 1,10 (s), 6H; MS: $m/e = 160\text{ (M}^+)$] zu dem Cyclooctatetraenderivat 58.

2.3. Photolyse von 3,4-Dimethyl-cyclobutendicarbonsäureanhydrid (80)

Das photochemische Verhalten von Cyclobutendicarbonsäureanhydriden ist in erstaunlicher Weise substituentenabhängig²⁴⁾. So erhält man bei Belichtung des Tetramethylderivates unter Matrixbedingungen bei 8 K ausschließlich CO₂-Abspaltung und die Bildung von Tetramethylcyclopentadienon²³⁾, aus der unsubstituierten Verbindung dagegen nahezu quantitativ Cyclobutadien^{5,25)}.



Von dem in seinem Substitutionsgrad zwischen diesen beiden Extremen liegenden Dimethylderivates 80 haben wir uns zum einen weitere Informationen über den Spaltungsmechanismus erhofft, zum anderen sollte man auf diesem Wege ein IR-Spektrum von Dimethylcyclopentadienon 63 erhalten können, das zur Absicherung unserer Ergebnisse bei der Matrixbelichtung von Dimethyltricyclopentanon 54 notwendig war.

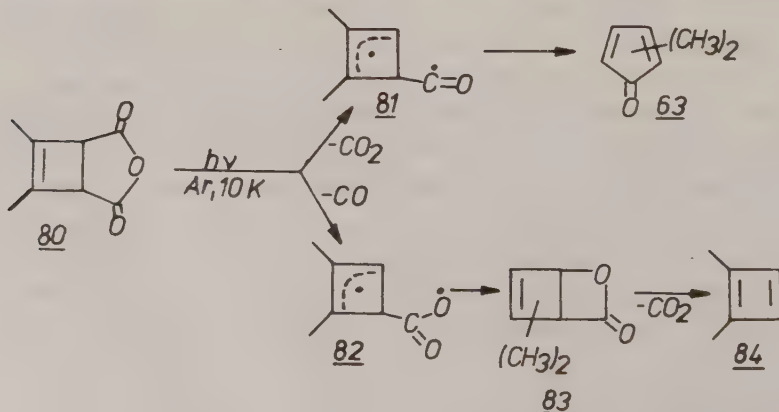
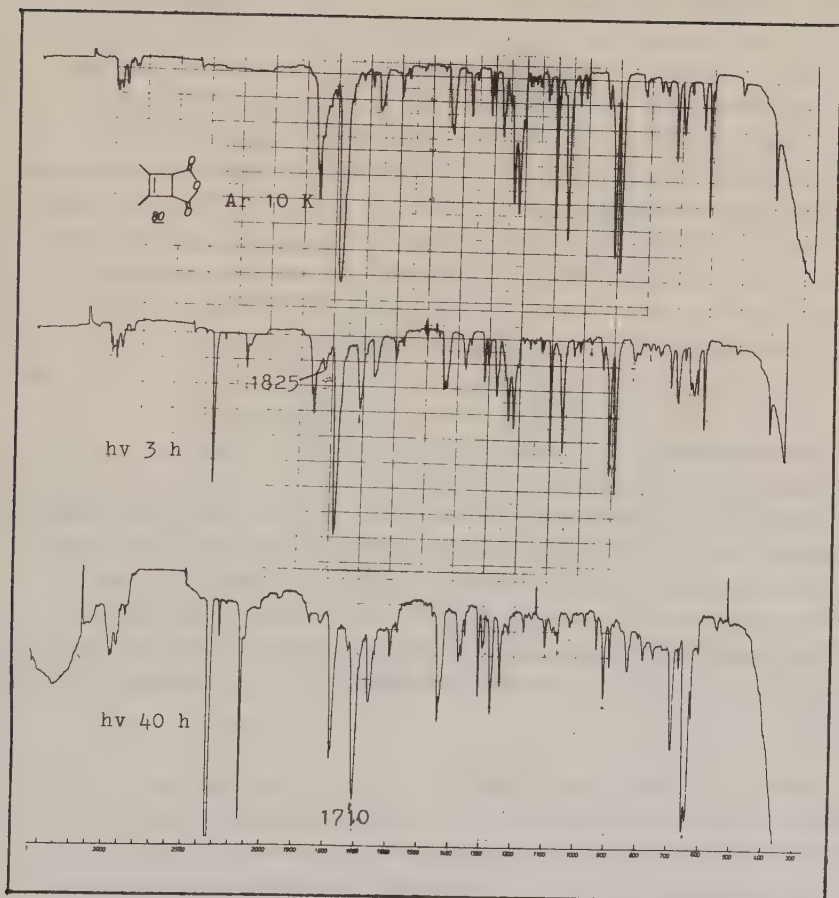


Abbildung 21



Belichtet man das in Argon isolierte Dimethyl-cyclobutendicarbon-säureanhydrid 80 mit Hg-Niederdrucklampen, so erfolgt sowohl CO_2 - als auch CO-Abspaltung. Vergleicht man im IR-Spektrum der Photolyseprodukte die relativen Intensitäten der CO- und der CO_2 -Banden mit dem Spektrum der Photolyseprodukte der unsubstituierten Verbindung 79, wo äquimolare Mengen an CO und CO_2 entstehen, so ist klar zu erkennen, daß wesentlich mehr CO_2 als CO gebildet wird, was auch durch eine relativ starke Bande des Cyclopentadienons 63 (1710 cm^{-1}) bestätigt wird. Eine zu Beginn der Belichtung auftretende Bande bei 1825 cm^{-1} , deren Größe im Verlauf der Belichtung etwa konstant bleibt und erst gegen Ende wieder abnimmt, deutet auf das bicyclische Lacton 83 als Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg zum Cyclobutadien 84 hin. Übrigens ist auch bei der Belichtung des unsubstituierten Anhydrids 79 eine solche Bande zu beobachten (s. unten). Die photochemische Fragmentierung von Cyclobutendicarbon-säureanhydriden scheint offenbar nur dann zu Cyclobutadienen zu führen, wenn primär Kohlenmonoxid abgespalten wird.

2.4. Diskussion der Ergebnisse

Das Dimethyltricyclopentanon 54 kann durch Belichten vollständig decarboxyliert werden. In Lösung wird dabei - auch bei tiefen Temperaturen - 1,3-Dimethylcyclobutadien (55) gebildet. In Matrix dagegen entstehen weder das erhoffte Dimethyltetrahedran noch 1,3-Dimethylcyclobutadien, sondern das Methylencyclobuten 65 und das Vinylallen 64, die in einem photochemischen Gleichgewicht miteinander stehen.

Die Annahme, das Methylencyclobuten-Derivat 65 sei ein durch photochemische Wasserstoffverschiebung entstandenes Folgeprodukt des auch in der Matrix zunächst gebildeten 1,3-Dimethylcyclobutadiens - einer Hypothese, die die Unterschiede zwischen Lösungsmittelbelichtung und Matrixbelichtung sehr gut erklärt hätte - haben wir durch Synthese des Dimethylcyclobutadiens 55 aus 4,6-Dimethyl- α -pyron und anschließendes Belichten widerlegen können, die Verbindung ist photostabil.

Die IR-spektroskopische Verfolgung der Belichtung zeigt außerdem, daß die CO-Abspaltung nicht direkt - beispielsweise zu dem Bicyclobutandiyl-Diradikal 60 oder als cheletrope Eliminierung zu Dimethyltetrahedran - erfolgt, sondern daß zunächst als Zwischenprodukt ein Keten gebildet wird. Wir nehmen an, daß dieses die Struktur des Cyclopropenylketens 66 hat und daß erst in einem zweiten photochemischen Schritt die Decarbonylierung zu dem Carben 67 erfolgt, aus dem durch Wasserstoffverschiebung das Vinylallen 64 entsteht.

Das Diphenyltricyclopentanon 68 verhält sich ähnlich. Bei Bestrahlung in Lösung entsteht unter CO-Abspaltung 1,3-Diphenylcyclobutadien^{20,42}), in Matrix bei 10 K wird dagegen neben einem Keten, wahrscheinlich dem analogen Cyclopropenylketen 71, hauptsächlich ein Diphenylcyclopentadienon 70 gebildet.

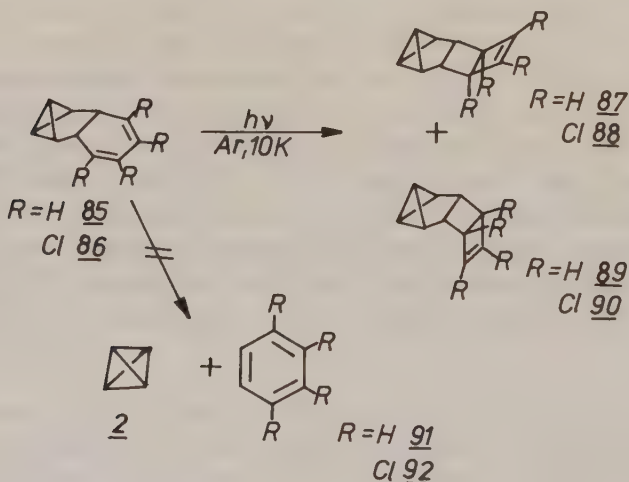
Für diese erstaunliche Diskrepanz im photochemischen Verhalten der beiden Tricyclopentanone, in Lösung bei Raumtemperatur oder auch bei -140°C einerseits und in der Matrix bei 10 K oder 77 K andererseits, haben wir bislang keine vollständig überzeugende Erklärung anzubieten, zumal noch zu klären ist, ob dieser Effekt allein auf die Temperatur oder auf die Matrixisolierung zurückzuführen ist. Wäre letzteres der Fall, so böte die Annahme eines hoch schwingungsangeregten Zwischenproduktes, das in Lösung sofort deaktiviert würde, in der Matrixumgebung dagegen eine längere Lebensdauer besäße und einen anderen Reaktionsweg einschläge als aus dem Schwingungsgrundzustand, eine mögliche Erklärung.

3. Unsubstituiertes Cyclobutadien, unsubstituiertes Tetrahedran

3.1. Photolyse von Verbindungen mit dem Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-Ringgerüst

Die tetracyclischen Verbindungen 85, 86, 93 und 94, die über die Addition von Benzvalen an o-Chinon- bzw. Tetrazinderivate zugänglich sind^{47,48,+)}, weisen das gleiche Ringgerüst wie die methylsubstituierten Verbindungen 13, 20 und 22 auf. Da aus diesem Grund auch das gleiche photochemische Verhalten, nämlich die Fragmentierung in ein (CH)₄-Bruchstück und die entsprechende aromatische Verbindung, zu erwarten ist, stellen sie potentielle Tetrahedranvorstufen dar.

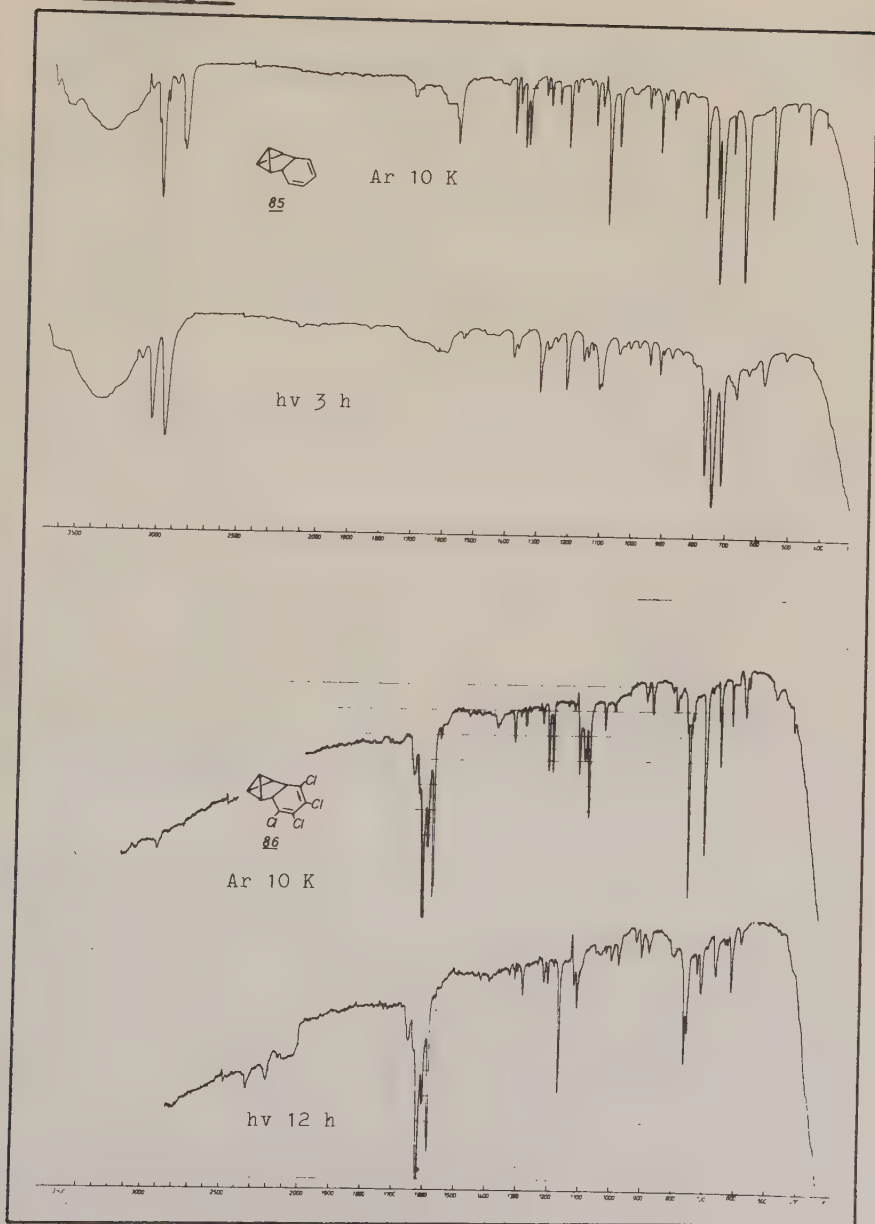
Belichtungsversuche der in Edelgasmatrizes isolierten Verbindungen 85 und 86 zeigen jedoch, daß dieser Weg nicht eingeschlagen wird.



Weder bei Bestrahlung mit Hg-Niederdruck- noch mit Hg-Hochdrucklampen lassen sich IR-spektroskopisch Banden der zu erwartenden Spaltprodukte Benzol bzw. Tetrachlorbenzol nachweisen. Es erfolgt vielmehr ein Ringschluß zu den pentacyclischen Verbindungen 87 und

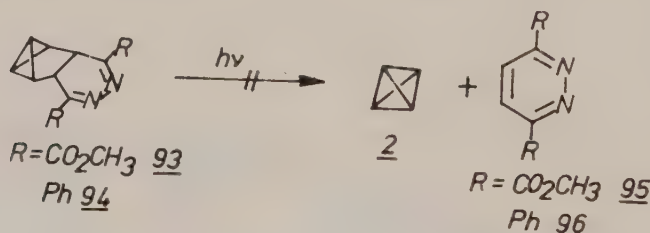
⁺) Herrn Dr. M. CHRISTL, Universität Würzburg, sind wir für die Überlassung von Proben und Spektren dieser Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

Abbildung 22



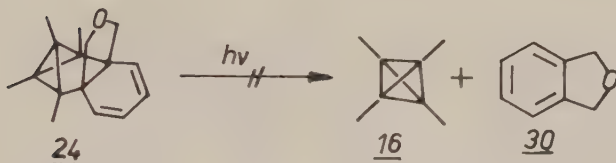
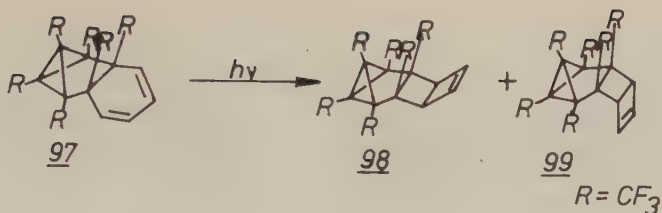
89, bzw. 88 und 90. Einen Hinweis für diesen Reaktionsverlauf haben wir durch eine UV-spektroskopische Untersuchung erhalten. Wird die unsubstituierte Verbindung 85 in einer Rigisolvematrix bei 77 K mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so nimmt ihr von dem Dien-Chromophor herrührendes UV-Maximum kontinuierlich ab und ist nach einer Belichtungszeit von zwei Stunden vollständig verschwunden. Endgültig bestätigt wird diese Vermutung durch einen Vergleich der von den Photolyseprodukten erhaltenen IR-Spektren mit denen der authentischen Pentacyclen 87 und 89, bzw. 88 und 90, die auch durch Raumtemperaturbelichtung von 85, bzw. 86 in präparativem Maßstab zu erhalten sind⁴⁸⁾.

Die Matrixbelichtung von 93 ergibt ebenfalls keinen Hinweis auf eine Fragmentierung im gewünschter Sinn. Bei langen Belichtungszeiten ist lediglich eine unspezifische Abnahme aller IR-Banden zu beobachten.



Aufgrund ihrer äußerst geringen Flüchtigkeit ist es uns nicht gelungen, die Verbindung 94 in eine Argonmatrix zu bringen. Ersatzweise haben wir einen KBr-Preßling der Substanz bei 77 K belichtet. Dabei ist IR-spektrometrisch ebenfalls nur eine leichte Bandenabnahme und -verbreiterung zu registrieren, ohne daß neue charakteristische Banden auftreten.

Diese Ergebnisse sind insofern nicht überraschend, als von der analogen trifluormethylsubstituierten Verbindung 97 bekannt ist, daß sie bei Belichten ebenfalls einen Ringschluß eingeht⁴⁹⁾ und der Äther 24, wie in Abschnitt 1.1.5. beschrieben, photostabil ist.

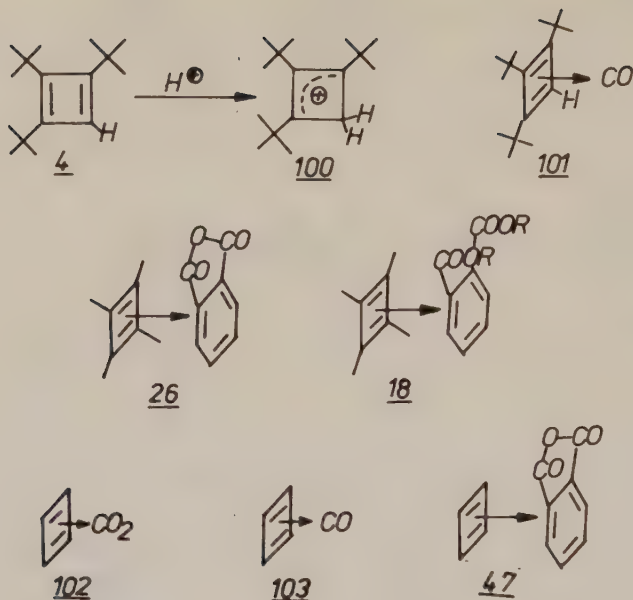


Die photochemische Fragmentierung von Verbindungen mit dem Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien-Ringgerüst in den entsprechenden Aromaten und ein (CH)₄-Bruchstück tritt offenbar nur dann ein, wenn sich an den Brückenköpfen C-1 oder C-6 ein Substituent befindet, der den Bruch der Bindung zwischen dem Bicyclobutan- und dem Cyclohexadien-Teil des Moleküls durch konjugative Wechselwirkung mit dem entstehenden Diradikal begünstigt, wie dies bei den Verbindungen 13, 20 und 22 der Fall ist (vgl. Abschnitt 1.4.).

3.2. Photolyse von Anhydrid 107

3.2.1. Vorbemerkung

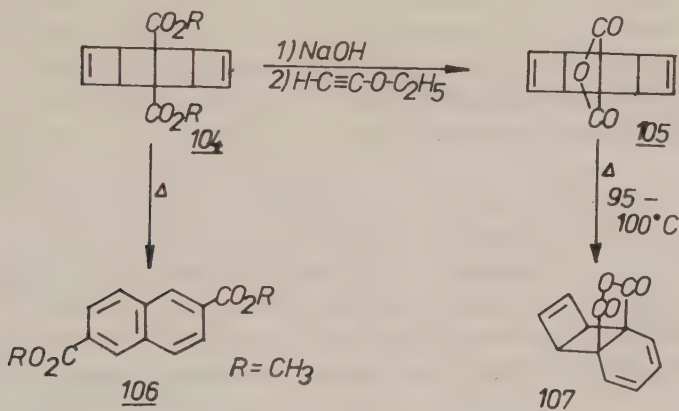
Die Reaktivität von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien gegenüber Elektrophilen^{8,50)} - z.B. einem Proton -, die Beobachtung des Komplexes 101 bei der Photolyse von 2,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienen in einer Argonmatrix⁵¹⁾ sowie die Charge-transfer-Komplexe 18 und 26 zwischen Tetramethylcyclobutadien und Phthalsäuredimethylester bzw. Phthalsäureanhydrid, sind Ausdruck für die guten Donoreigenschaften dieser Cyclobutadiene.



Auch im Falle des unsubstituierten Grundkörpers liegen Hinweise für Wechselwirkungen mit Partnermolekülen vor. So, wenn bei seiner Erzeugung in Matrices geeignete elektronenarme Fragmente wie CO₂ und CO gebildet werden^{5,25)}. Aufgrund der guten Akzeptoreigenschaften von Phthalsäureanhydrid ist für das Paar Cyclobutadien/Phthalsäureanhydrid eine Verstärkung dieser Wechselwirkungen und die Bildung des Charge-transfer-Komplexes 47 zu erwarten. In Anbetracht der leichten Spaltbarkeit der analogen Verbindung aus der Tetramethylreihe 19 sollte das Anhydrid 107 zur Untersuchung dieses Phänomens bestens geeignet sein.

3.2.2. Synthese

Die Synthese von Anhydrid 107⁴⁾ geht von dem bekannten, durch zweifache Addition von Cyclobutadien an Acetylendicarbonsäuredimethylester zugänglichen Diester 104^{52, 53)} aus.



Verseifung mit Natronlauge zur entsprechenden Dicarbonsäure und anschließende Wasserabspaltung mit Äthynyläthyläther⁵⁴⁾ liefert das tetracyclische Anhydrid 105. Sein NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei 6,40 ppm für die olefinischen Protonen und ein Multiplett bei 3,57 ppm für die allylischen Wasserstoffatome. Die für die Anhydridbrücke charakteristischen IR-Banden liegen bei 1845, 1825, 1775 und 1755 cm^{-1} .

Während, wie MARTIN gezeigt hat⁵⁵⁾, bei der Thermolyse des Diesters 104 eine Spaltung der C-C-Bindung zwischen den beiden Estergruppen erfolgt, wird diese für unsere Zwecke unerwünschte Reaktion durch die Klammerwirkung der Anhydridbrücke unterbunden. So gelingt es glatt, 105 durch Erhitzen in Dioxan auf 95 - 100°C in das gewünschte Anhydrid 107 zu überführen. Die NMR-spektroskopische Verfolgung dieser thermischen Ringöffnung zeigt, daß 107 praktisch quantitativ und ohne Nebenprodukte entsteht. Schon beim Abdestillieren des Lösungsmittels bei 0°C bildet sich jedoch ein unlösliches Poly-

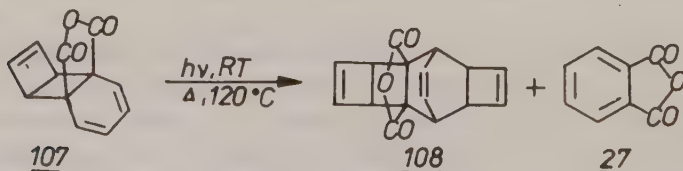
⁴⁾ Frau U. Stanior danke ich sehr herzlich für die experimentelle Unterstützung bei der Synthese von 107.

meres, so daß die Isolierung von 107 mit großen Verlusten verbunden ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei -20°C läßt sich jedoch analysenreine Substanz erhalten. Das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei 6,35 ppm für die olefinischen Protonen am Cyclobutenring, ein Multiplett bei 5,90 ppm für die vier Protonen des Cyclohexadienrings und ein Multiplett bei 3,75 ppm für die beiden Brückenkopfprotonen. Auch das IR-Spektrum ($1855, 1775\text{ cm}^{-1}$), das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 276\text{ nm}$, $\epsilon = 2070$) und das Massenspektrum (M^+ nicht sichtbar, jedoch das durch CO_2 - und CO-Abspaltung entstehende Fragment mit $m/e = 128$) sind im Einklang mit der angenommenen Struktur.

Während die Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist, findet in Substanz schon bei 0°C eine Polymerisation zu einem in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Produkt statt. Eine Untersuchung des gebildeten Polymeren scheitert an der extremen Unlöslichkeit der Verbindung. Aus dem IR-Spektrum (KBr) läßt sich lediglich entnehmen, daß die Anhydridbrücke intakt geblieben ist.

3.2.3. Belichtung in Lösung und Thermolyse

Wird das Anhydrid 107 in Dioxan bei Raumtemperatur mit Hg-Niederdrucklampen belichtet oder im gleichen Lösungsmittel auf 120°C erhitzt, so findet eine Spaltung in Phthalsäureanhydrid und Cyclobutadien statt.



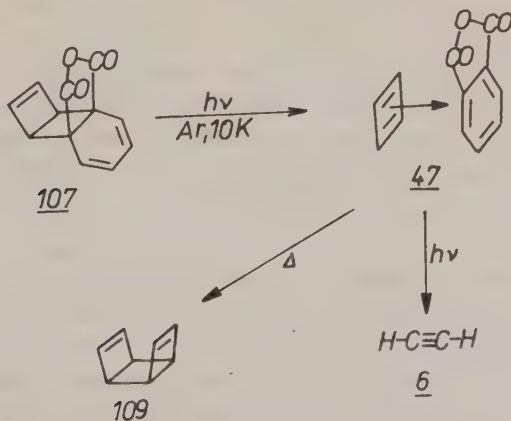
In beiden Fällen läßt sich das Anhydrid 108, das als Additionsprodukt von Cyclobutadien an die Ausgangsverbindung aufzufassen ist, isolieren. Die Strukturaufklärung von 108 beruht auf der Bildungsweise und den spektroskopischen Daten der Verbindung. Das NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Multiplett für je zwei der sechs ally-

lischen Protonen bei 2,80, 3,15 und 3,30 ppm, ein Singulett bei 5,84 ppm und zwei Multipletts bei 6,05 und 6,20 ppm für jeweils zwei der insgesamt sechs olefinischen Protonen. Das IR-Spektrum (Anhydridbanden bei 1840 und 1770 cm^{-1}), das UV-Spektrum (Endabsorption ab 230 nm) sowie das Massenspektrum [$m/e = 180$ ($M^+ - \text{CO}$, CO_2), 104 (C_8H_8^+), 52 (C_4H_4^+)] sind in Übereinstimmung mit der Struktur 108.

Sowohl bei Belichtung in Lösung als auch bei der Thermolyse wird also das Anhydrid 107 in Phthalsäureanhydrid und Cyclobutadien gespalten, das aber sofort von noch vorhandener Ausgangsverbindung zu dem Addukt 108 abgefangen wird.

3.2.4. Belichtung in Matrices

Wird das bei 10 K in einer Argonmatrix isolierte Anhydrid 107 mit einer Hg-Niederdrucklampe belichtet, so ist schon nach einer Belichtungszeit von 10 - 20 Minuten eine vollständige Fragmentierung in Cyclobutadien und Phthalsäureanhydrid festzustellen.



Schon das IR-Spektrum deutet jedoch an, daß beide Bruchstücke nicht unabhängig voneinander vorliegen. Zwar zeigt das Cyclobutadien die beiden erwarteten, typischen Banden bei 1240 und

570 cm^{-1} ^{5,45,56}), im Vergleich zu den Fällen, in denen ein Partnermolekül mit weniger starken Akzeptoreigenschaften, wie CO_2 oder Phthalan gebildet wird ^{5,25}), ist die Bande bei 570 cm^{-1} jedoch wesentlich breiter und strukturiert und auch die Bande bei 1241 cm^{-1} zeigt eine Schulter bei 1238 cm^{-1} . Offenbar ist die Entartung dieser Schwingungen durch die Komplexierung mit Phthalsäureanhydrid aufgehoben. Dieser Effekt spiegelt sich auch in den Bandenformen, nicht in den Bandenlagen, des Phthalsäureanhydrids wider, die deutlich verschieden sind von denen einer reinen matrixisolierten Vergleichsprobe. Besonders deutlich sind diese Unterschiede an den relativen Intensitäten der C=O-Valenzschwingungen im Bereich um 1800 cm^{-1} .

Noch stärkere Aussagekraft kommt den UV-Spektren zu. Bei Belichtung von 107 in einer Argonmatrix nimmt das UV-Maximum der Ausgangsverbindung bei 276 nm ab, und es entsteht ein neues bei 350 nm, das dem Charge-transfer-Komplex 47 zuzuordnen ist. Bei genügender Schichtdicke ist eine gelbe Farbe der Matrix erkennbar. Für den Extinktionskoeffizienten der Charge-transfer-Bande läßt sich durch Vergleich mit der Extinktion der Ausgangsverbindung ein Wert von $\epsilon \approx 500$ abschätzen. In einer 2-Methyl-tetrahydrofuran-Matrix bei 77 K ergibt sich das gleiche Ergebnis. Das Maximum des Charge-transfer-Komplexes 47 liegt hier etwas längerwellig verschoben bei 375 nm. Bei Erweichen der Matrix werden parallel zum Verschwinden dieses Maximums die Banden des Phthalsäureanhydrids bei 253, 278, 288 und 298 nm deutlich erkennbar. Vor dem Aufwärmen ist diese Aufspaltung nicht festzustellen.

Wird die Belichtung fortgesetzt, so sind nach einer Belichtungszeit von 12 Stunden die IR-Banden des Cyclobutadiens zugunsten der Banden von Acetylen bei 750 - 730 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} verschwunden. Phthalsäureanhydrid ist unter diesen Bedingungen auch nicht photostabil. Unter CO_2 - (2340, 660 und 650 cm^{-1}) und CO (2138 cm^{-1})-Abspaltung wird Dehydrobenzol (460, 735 und 845 cm^{-1}) gebildet (s. unten).

Bei Erwärmen der Matrix auf 37-39 K erfolgt die Dimerisierung des Cyclobutadiens zum Tricyclus 109 (Banden bei 790 und 1290 cm^{-1}).

Abbildung 23

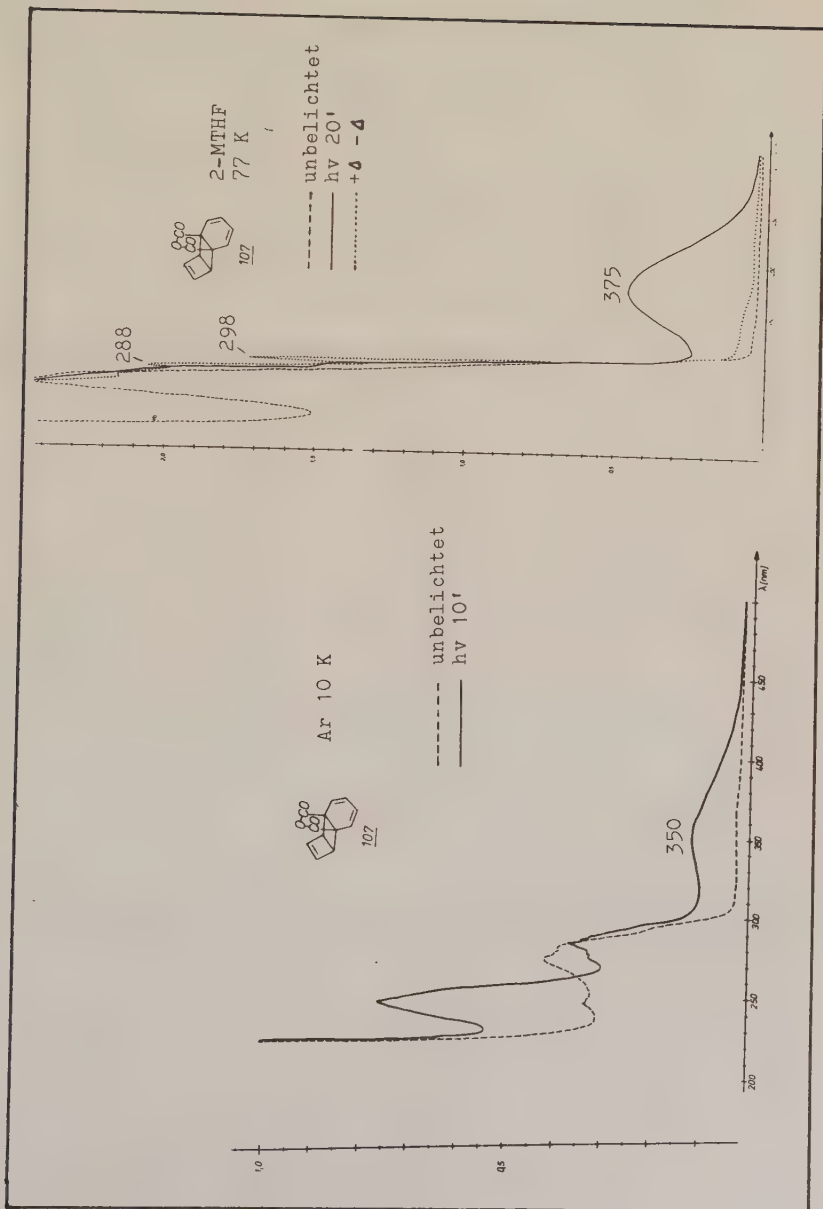


Abbildung 24

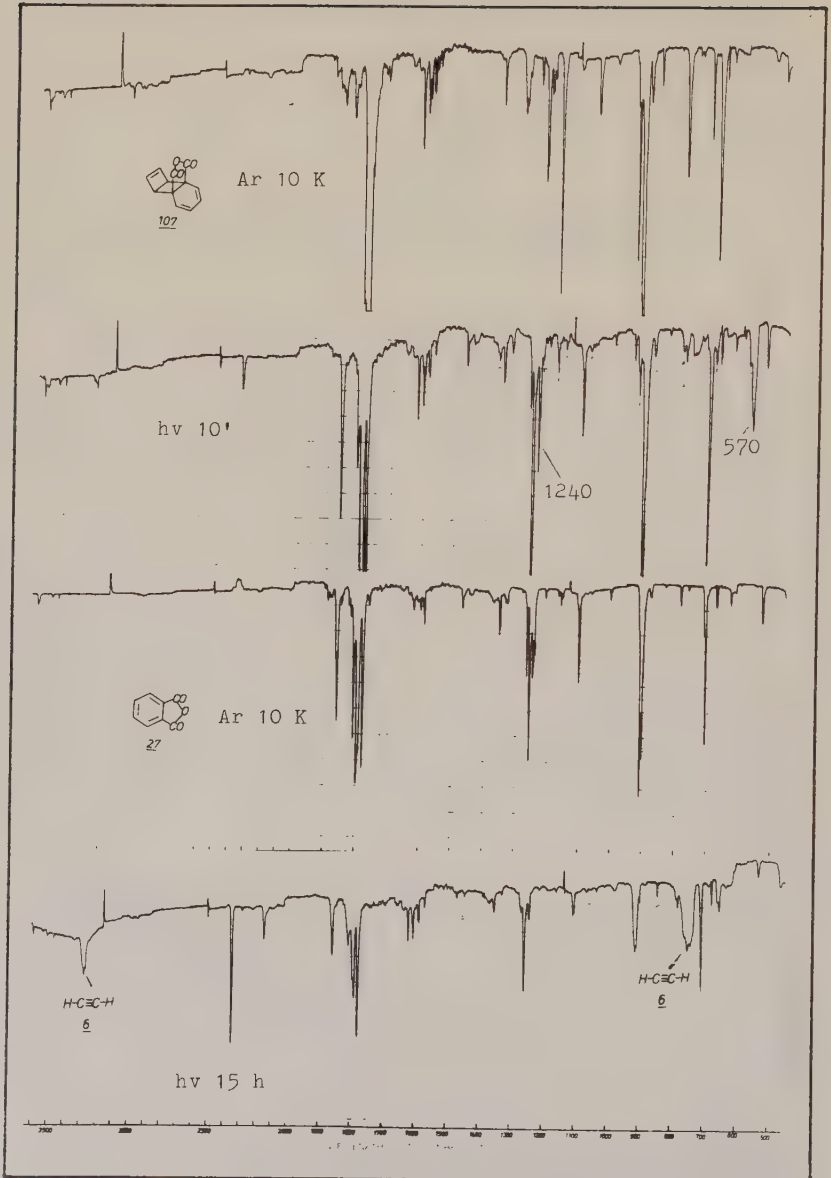
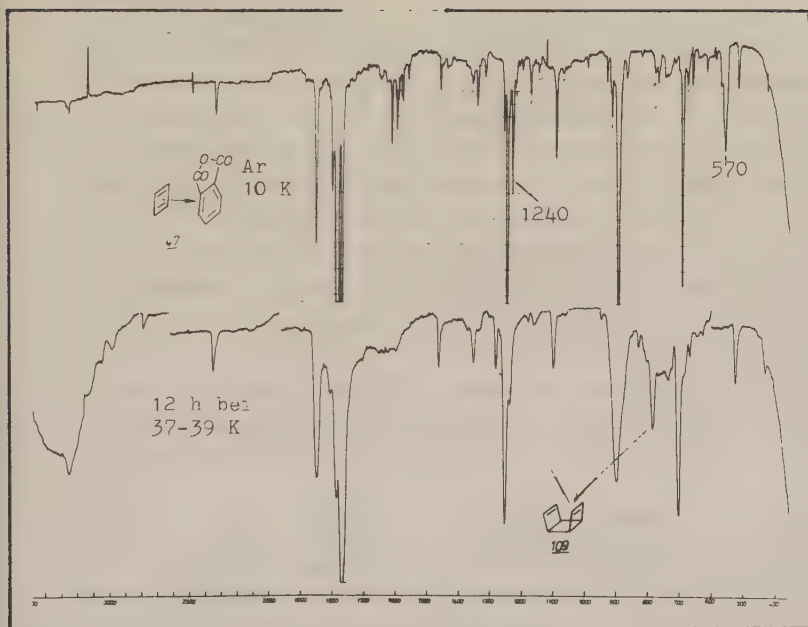


Abbildung 25

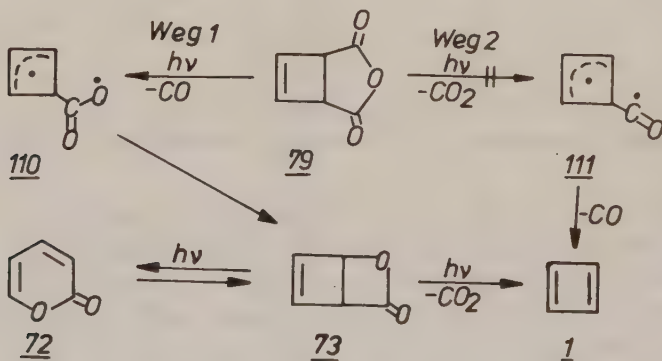


Bemerkenswert ist, daß direkt nach dem Erweichen der Matrix (30 Minuten bei 37 K), wenn praktisch noch keine Dimerisierung stattgefunden hat, die ungewöhnliche Struktur der Bande bei 570 cm^{-1} verschwindet und deutlich schärfer und schmaler wird. Die Schulter bei 1238 cm^{-1} verschwindet ebenfalls. Dies könnte man als Hinweis dafür werten, daß zur Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes 47 eine bestimmte optimale Geometrie notwendig ist, die schon durch geringfügige Diffusion gestört werden kann. Andererseits erfordert die vollständige Dimerisierung einen Zeitraum von etwa 12 Stunden bei $37 - 39\text{ K}$ und ist damit erheblich langsamer als in allen bisher bekannten Fällen²⁵⁾, in welchen matrixisoliertes Cyclobutadien nachgewiesen worden ist, was für eine deutliche Stabilisierung des Cyclobutadiens durch die Komplexbildung mit Phthalsäureanhydrid spricht.

3.3. Belichtung von Cyclobutendicarbonsäuranhydrid (79)

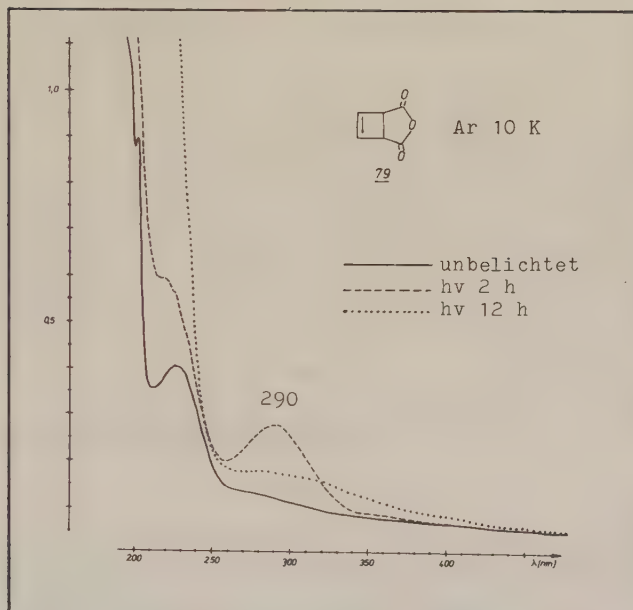
Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (79) hat sich als Photovorstufe zur Erzeugung von matrixisoliertem Cyclobutadien gut bewährt⁵⁾. Seine Photochemie in Edelgasmatrizes bei 7 K ist von MAIER und HARTAN ausführlich untersucht worden^{5,25)}. Einige verbliebene Unklarheiten bezüglich des UV-Spektrums des so erzeugten Cyclobutadiens haben uns jedoch zur Wiederholung der Belichtung in einer Argonmatrix veranlaßt. Außerdem sollte die Möglichkeit einer direkten photochemischen Valenzisomerisierung des so erzeugten Cyclobutadiens zu Tetrahedran überprüft werden.

Die Belichtung von matrixisoliertem 79 hat die bisherigen Ergebnisse bestätigt. Unter CO- und CO₂-Abspaltung entsteht Cyclobutadien.



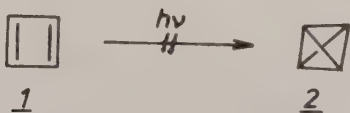
Die Verfolgung der Belichtung durch IR- und UV-Spektren gestattet einen Einblick in den Reaktionsverlauf. Das in den IR-Spektren zwischenzeitliche Auftreten einer Bande bei 1850 cm⁻¹, die von dem bekannten bicyclischen Lacton 73 herrührt, zeigt, daß von den beiden möglichen Reaktionswegen Weg 1 eingeschlagen wird. Die gleichzeitig gemessenen UV-Spektren bestätigen diesen Befund. Im Verlauf der Belichtung tritt eine Bande bei 290 nm auf, die aber wieder vollständig verschwindet, wenn das Ausgangsanhydrid abreagiert hat. Wir ordnen dieses Maximum dem α -Pyron (72) zu, da sich wie bei seinem Dimethyl- und Tetramethylanalogon ein Photogleichgewicht zwischen 73 und 72 einstellen sollte.

Abbildung 26



Das so erhaltene UV-Spektrum von Cyclobutadien zeigt in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen für einen Singulett-Grundzustand kein Maximum oberhalb 250 nm⁵⁸⁾.

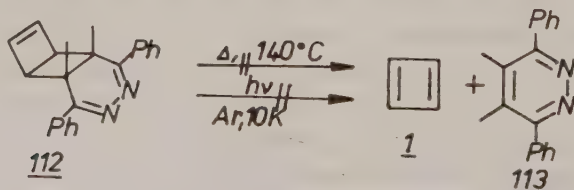
Bei anschließender langwelliger Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm) des Cyclobutadiens ist keine Veränderung des IR-Spektrums festzustellen. Mit Licht kleinerer Wellenlänge erfolgt dagegen die bekannte Fragmentierung in zwei Moleküle Acetylen.



3.4. Versuche zur thermischen Erzeugung von Cyclobutadien

Bei der Erzeugung von Cyclobutadien durch Photolyse geeigneter, matrixisolierter Vorstufen ist es prinzipiell nicht vermeidbar, daß in unmittelbarer Nachbarschaft Spaltprodukte gebildet werden, die mit Cyclobutadien mehr oder weniger stark in Wechselwirkung treten können, wie sich dies im Extremfall in der Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes 47 dokumentiert. Aus diesem Grund wird man bei der photochemischen Erzeugung von Cyclobutadien in Matrices nie mit letzter Sicherheit sagen können, daß es sich bei der gemessenen Substanz wirklich um freies, unverfälschtes Cyclobutadien handelt. Diese Komplikationen ließen sich vermeiden, wenn es gelänge, Cyclobutadien aus einer geeigneten Vorstufe unter Hochvakuumbedingungen thermisch zu erzeugen und zusammen mit einem großen Überschuß an Argon auf einen 10 K kalten Kühlfinger zu kondensieren.

Aus diesen Überlegungen heraus erscheint die Verbindung 112²⁴⁾, als Vorstufe geeignet zu sein. Aus Versuchen von HOPPE ist bekannt, daß das Dihydropyridazinderivat 112 bei Erhitzen in Lösung auf 130°C - 180°C in Cyclobutadien und das Pyridazin 113 gespalten wird. Aufgrund eigener vergeblicher Aufdampfversuche des ähnlichen Dihydropyridazins 94 ist auch für 112 eine extrem geringe Flüchtigkeit zu erwarten gewesen, so daß wir gehofft haben, die thermische Spaltung in Cyclobutadien und 113 würde eher einsetzen als eine Sublimation.



In einem speziellen Thermolyseofen haben wir daher versucht, 112 unter Hochvakuumbedingungen zu pyrolysieren. Durch einen an der erhitzten Substanz vorbeistreichenden Argonstrom sollte entstehendes Cyclobutadien direkt auf das auf 10 K gekühlte KBr-Fenster transportiert werden. Schon bei Erhitzen auf 140°C sublimiert je-

doch nur unzersetzte Ausgangsverbindung auf den Kühlfinger. Auch bei Temperaturerhöhung auf 200°C geben die gemessenen IR-Spektren keinen Hinweis auf die erhofften Pyrolyseprodukte Cyclobutadien und 113.

Eine Belichtung des so matrixisolierten 112 verläuft ebenfalls nicht im Sinne der erwarteten und in organischen Gläsern bekannten Spaltung in 1 und 113²⁴⁾. Nach langen Belichtungszeiten ist lediglich, ähnlich wie im Falle des Dihydropyridazinderivates 94, eine uncharakteristische Bandenverbreiterung und -abnahme, nicht aber das Auftreten der typischen Banden von Cyclobutadien und des Pyridazins 113 zu registrieren.

3.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Belichtung der potentiellen Tetrahedran-Vorstufen, der tetracyclischen Verbindungen 85 und 86, führt zu einem Ringschluß des Cyclohexadienrings dieser Moleküle und nicht, wie erhofft, zu einer Fragmentierung in ein (CH)₄-Bruchstück und den entsprechenden Aromaten. Wir meinen, daß der Grund hierfür - wie in den Abschnitten 1.4 und 3.1. beschrieben - im Fehlen eines diesen Reaktionsweg begünstigenden Substituenten liegt.

Die thermische Erzeugung von matrixisoliertem Cyclobutadien aus dem Dihydropyridazin 112 gelingt nicht, da unter den angewendeten Pyrolysebedingungen die Sublimation der Ausgangsverbindung eher einsetzt als die thermische Spaltung. Zur weiteren Verfolgung dieses Konzeptes wäre es notwendig, Vorstufen zu synthetisieren, die entweder schwerer flüchtig oder thermisch leichter spaltbar sind.

Das Anhydrid 107 stellt aufgrund seiner leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten verlaufenden Photospaltung eine hervorragende Quelle zur Erzeugung von matrixisoliertem Cyclobutadien dar und bereichert die Palette der bisher bekannten Photovorstufen²⁾.

Die Bildung des Charge-transfer-Komplexes 47 beweist, daß, wie die alkylsubstituierten Cyclobutadiene, auch der unsubstituierte Grundkörper gute Elektronendonator-Eigenschaften besitzt. Offenbar zeigen nur Komplexe dieses Typs eine langwellige UV-Absorption. "Freies" Cyclobutadien, durch Belichten von Cyclobutendicarbonsäureanhydrid hergestellt, weist dagegen kein UV-Maximum oberhalb 250 nm auf.

Zur Erklärung der augenfälligen Unterschiede in den Infrarot-Spektren von "freiem" und mit Phthalsäureanhydrid komplexiertem Cyclobutadien haben wir zwei Erklärungsmöglichkeiten:

Die Komplexbildung zwischen Cyclobutadien und Phthalsäureanhydrid führt zum Verlust der D_{4h} -Symmetrie des Cyclobutadien-Liganden. Die im Falle von "freiem" Cyclobutadien vorliegende Entartung der Schwingungsniveaus der "out-of-plane"-Schwingungen der olefinischen Wasserstoffe (Bande bei 570 cm^{-1}) und der Ringdeformationsschwingungen (Bande bei 1240 cm^{-1}) wird aufgehoben und äußert sich in der Verbreiterung bzw. Aufspaltung beider Banden. Neben diesem statischen Effekt ist auch ein dynamischer Effekt denkbar: Zwei von einer quadratischen Geometrie abweichende Cyclobutadien-Formen - beispielsweise drachenförmiger- oder rechteckiger Geometrie - stehen im Gleichgewicht miteinander. Die Barriere der gegenseitigen Umwandlung ist bei unkomplexiertem Cyclobutadien jedoch geringer als die Nullpunktsenergie der die Verzerrung verursachenden Schwingung und damit IR-spektroskopisch nicht mehr erfaßbar - man mißt eine effektiv quadratische Geometrie. Die Komplexierung durch Phthalsäureanhydrid führt zur Erhöhung dieser Energiebarriere, die Abweichung von der quadratischen Geometrie wird IR-spektroskopisch beobachtbar und äußert sich in der Bandenverbreiterung bzw. Bandenaufspaltung beider Cyclobutadien-Banden.

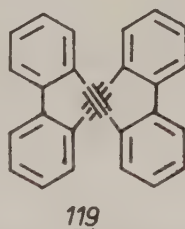
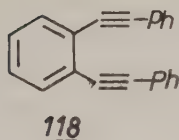
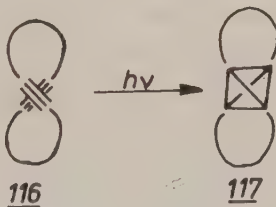
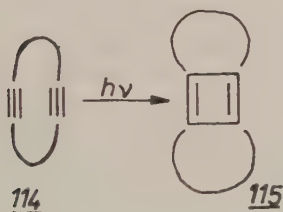
Stimmte das letztgenannte Argument, so bedeutete dies, daß Cyclobutadien durch einen dynamischen JAHN-TELLER-Effekt⁵⁷⁾ zu beschreiben wäre⁺⁾ .

⁺⁾ Herrn Prof. R. Sustmann, Universität Münster, sind wir für anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

4. Sonstige Versuche

4.1. Belichtung von Diacetylenen

Systeme, bei denen innerhalb des Moleküls zwei Acetyleneinheiten in paralleler oder gekreuzter Anordnung in so kurzem Abstand fixiert sind, daß Wechselwirkungen zwischen den π -Bindungen erwartet werden können, erscheinen für die photochemische Erzeugung von Cyclobutadien und Tetrahedran interessant, da eine leicht verlaufende, weil bei photochemischer Anregung orbital-symmetrie-erlaubte, $[2 + 2]$ -Cycloaddition zu den gesuchten Produkten führen könnte⁵⁹⁾.



Die Photochemie einer Reihe solcher von STAAB und Mitarbeitern synthetisierter Bisacetylene⁵⁹⁾, die die oben genannten Bedingungen erfüllen, sind bereits von MAIER und KREILING in organischen Gläsern bei 77 K untersucht worden. Durch UV-Spektren haben sie die Bildung instabiler Zwischenstufen nachweisen können, bei denen es sich wahrscheinlich um entsprechende Cyclobutadiene handelt. Da bei Untersuchungen in Edelgasmatrizes nicht nur der UV-, sondern auch der gesamte IR-Bereich für Beobachtungen zur Verfügung steht, haben wir uns von der Belichtung der Bisacetylene 118 und 119⁺⁾ in Argonmatrizes bei 10 K weitere Infor-

⁺⁾ Herrn Prof. STAAB und seinen Mitarbeiter danken wir für die Überlassung der Substanzen.

mationen über die primären Photoprodukte versprochen.

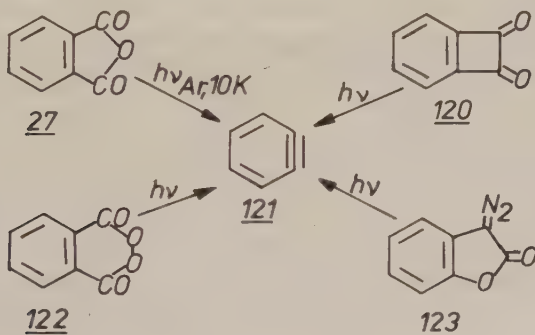
Wird die Verbindung 118 in einer Argonmatrix bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so tritt - wie bei den Versuchen in organischen Gläsern - eine rosa Farbe der Matrix auf. In den IR-Spektren läßt sich jedoch auch nach längeren Belichtungszeiten keine Bandenveränderung feststellen.

Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Belichtung von 119 bestätigt ebenfalls die bisherigen Befunde. In den UV-Spektren ist ein intensives Absorptionsmaximum ab 360 nm und eine schwächere Bandengruppe bei 416, 438 und 463 nm zu sehen, die sich in einer gelben Farbe der Matrix dokumentiert. Parallel dazu gemessene IR-Spektren zeigen, daß die Banden der Ausgangsverbindung im Verlauf der Belichtung abnehmen und eine neue Substanz mit einer starken Bande bei 750 cm^{-1} gebildet wird. Auch nach 48-stündiger Belichtung gelingt es nicht, die Banden der Ausgangsverbindung völlig zum Verschwinden zu bringen. Möglicherweise liegt eine Photogleichgewicht zwischen dem neu gebildeten Produkt und der Ausgangsverbindung vor. Auch aufgrund der IR-Spektren ist es nicht möglich zu entscheiden, ob das bei 10 K gebildete Produkt, das ja offensichtlich mit dem bei 77 K gebildeten identisch ist, Cyclobutadien- oder Tetrahedranstruktur aufweist. Die relativ langwelligen Absorptionsbanden sprechen eher für ein Cyclobutadien.

4.2. Belichtung von Phthalsäureanhydrid

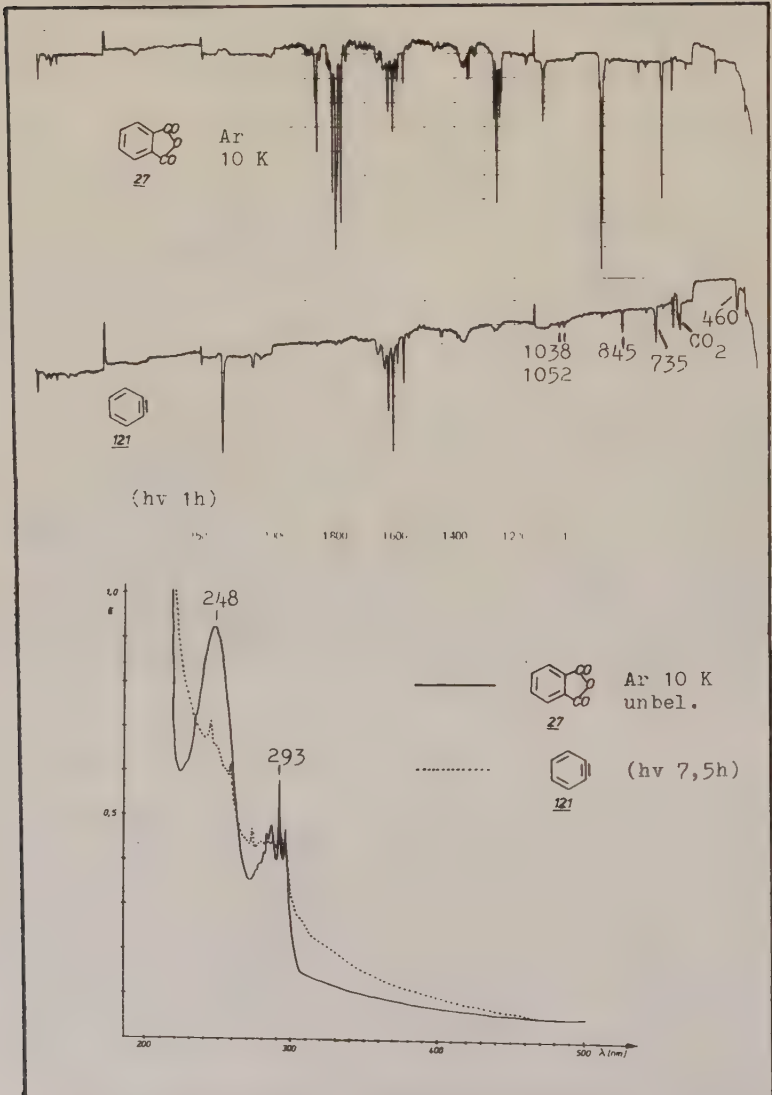
Die Beobachtung, daß bei längerem Belichten der Charge-transfer-Komplexe 26 und 47 mit Hg-Niederdrucklampen eine CO_2 - und CO-Abspaltung aus dem Phthalsäureanhydrid stattfindet, hat uns veranlaßt, die Photochemie von reinem matrixisoliertem Phthalsäureanhydrid getrennt zu untersuchen und zu überprüfen, ob seine Photolabilität ein spezifischer Effekt der Komplexierung ist oder auch auf die reine Substanz zutrifft.

Wird in Argon isoliertes Phthalsäureanhydrid bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen belichtet, so erfolgt in der Tat auch eine CO_2 - und CO-Abspaltung.



Die IR-Spektren zeigen, daß Dehydrobenzol (121) gebildet wird. Nach einstündiger Belichtung ist die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt. Die neu entstandenen Absorptionen bei 460, 735, 845, 1038 und 1052 cm^{-1} stimmen mit den von CHAPMAN beschriebenen IR-Banden überein⁶⁰⁾. Das UV-Spektrum von Dehydrobenzol, matrixisoliert in Argon, zeigt kein Maximum oberhalb 300 nm ⁶²⁾. In Ergänzung zu den Verbindungen 120, 122 und 123^{60,61)} ist also auch Phthalsäureanhydrid zur photochemischen Erzeugung von matrixisoliertem Dehydrobenzol durchaus brauchbar.

Abbildung 27



C. Zusammenfassung

=====

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, Cyclobutadien- und Tetrahedran-Derivate durch Belichten geeigneter Vorstufen in Edelgasmatrizes bei 10 K zu erzeugen und sie durch IR- und UV-spektroskopische Messungen nachzuweisen und zu untersuchen.

Die tricyclischen Verbindungen 12, 19, 21 und 23 sind für die Erzeugung von matrixisoliertem Tetramethylcyclobutadien hervorragend geeignet. Bei Belichtung in Edelgasmatrizes bei 10 K werden sie schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten in Tetramethylcyclobutadien und das entsprechende aromatische Partnermolekül gespalten.

Durch Vergleich der von den Photolysprodukten aufgenommenen IR-Spektren lassen sich dem Tetramethylcyclobutadien Banden bei 3000 - 2800, 1445, 1437, 1427, 1365 cm^{-1} sowie zwei schwache Absorptionen bei 1057 und 1048 cm^{-1} zuordnen. Die beiden letztgenannten sind wahrscheinlich die einzigen für das Cyclobutadien-Ringerüst charakteristischen Banden, während die restlichen sicher von C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen der Methylsubstituenten herrühren.

Die guten Elektronendonator-Eigenschaften von Tetramethylcyclobutadien werden durch die Charge-transfer-Komplexe mit geeigneten aromatischen Akzeptormolekülen wie Phthalsäuredimethylester und Phthalsäureanhydrid dokumentiert. Sie sind aufgrund ihrer charakteristischen langwelligen UV-Maxima gut beobachtbar. Daß die hierfür verantwortlichen Bindungskräfte jedoch nur schwach sein können, geht aus der Abhängigkeit des Auftretens des Charge-transfer-Komplexes 18 vom Matrixmaterial hervor. Eine langwellige Absorption ist nur in Matrizes mit genügend großer Viskosität zu entdecken.

Trotz der vier Methylsubstituenten ist die Reaktivität von Tetramethylcyclobutadien noch so groß, daß es in Lösung bei -140°C NMR-spektroskopisch nicht erfaßt werden kann.

Tetramethyl- α -pyron (31) ist zur photochemischen Erzeugung von matrixisoliertem Tetramethylcyclobutadien nur bedingt geeignet, da eine vollständige Isomerisierung zu dem bicyclischen Lacton 32 wegen der konkurrierenden Ringöffnung zum Ketocarben 43 nicht möglich ist.

Die Bestrahlung der potentiellen Tetramethyltetrahedran-Vorläufer, nämlich der Bicyclobutan-Derivate 13, 20 und 22, in Argon bei 10 K führt nicht wie erhofft zu Tetramethyltetrahedran, sondern ebenfalls zu Tetramethylcyclobutadien. Dies geht aus dem Vergleich der IR- und UV-Spektren der matrixisolierten Photolyseprodukte mit den bei der Spaltung der entsprechenden Cyclobutenverbindungen registrierten Spektren hervor. Die Photofragmentierung der Bicyclobutan-Derivate verläuft wesentlich langsamer als die der isomeren Verbindungen 12, 19 und 21 - das Ätherderivat 24 ist sogar photostabil - und weniger einheitlich.

Die Belichtung des matrixisolierten Diketons 44 und des Anhydrids 45 führt ebenfalls nicht zu Tetramethyltetrahedran. Während das Diketon 44 unter CO-Abspaltung Tetramethylcyclopentadienon (35) ergibt, ist die Photoreaktion von Anhydrid 45 weniger einheitlich, über das bicyclische Lacton 32 scheint jedoch zum Teil Tetramethylcyclobutadien zu entstehen.

1,3-Dimethylcyclobutadien ist durch Belichten von 4,6-Dimethyl- α -pyron (75) sowohl in Lösung bei -50°C als auch in Edelgasmatrixen bei 10 K gut zugänglich. Bei langwelliger Bestrahlung von 75 in Argon entsteht nahezu quantitativ das bicyclische Lacton 76, das bei kurzwelliger Bestrahlung zu CO_2 und 1,3-Dimethylcyclobutadien gespalten wird. Im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclobutadien ist das Dimethylderivat 55 photostabil.

1,5-Dimethyl-tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (54) wird durch Belichten mit Hg-Niederdrucklampen decarbonyliert. Die Bildung der tricyclischen Kohlenwasserstoffe 56 und 57 beweist, daß dabei in Lösung oberhalb -140°C 1,3-Dimethylcyclobutadien entsteht. Bei der matrixisolierten Verbindung verläuft die Belichtung völlig anders, es entsteht weder 1,3-Dimethylcyclobutadien noch das er-

hoffte Dimethyltetrahedran. Vermutlich über das Cyclopropenylketen 66 werden das Vinylallen 64 und das Methylencyclobuten 65 gebildet, die in einem photochemischen Gleichgewicht miteinander stehen.

Das Diphenyltricyclopentanon 68 zeigt eine ähnliche Diskrepanz in seinem photochemischen Verhalten. Bei Belichtung in Lösung entsteht 1,3-Diphenylcyclobutadien, matrixisoliert bei 10 K dagegen ein Diphenylcyclopentadienon und das Cyclopropenylketen 71.

Die potentiellen Tetrahedran-Vorläufer 85, 86, 93 und 94 lassen sich durch Belichten nicht wie die analogen Verbindungen 13, 20 und 22 aus der Tetramethyl-Reihe in ein $(CH)_4$ -Fragment und das entsprechende aromatische Partnermolekül spalten. Sie sind entweder photostabil (93, 94), oder es erfolgt ein photochemischer Ringschluß im Cyclohexadienring (85, 86).

Das tricyclische Anhydrid 107 stellt eine ideale Cyclobutadien-Quelle dar und bereichert die Palette der bisher für die photochemische Darstellung von Cyclobutadien eingesetzten Vorstufen. Bei Bestrahlung in einer Argonmatrix bei 10 K wird es schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten in Cyclobutadien und Phthalsäureanhydrid gespalten. Die Bildung des Charge-transfer-Komplexes 47 zwischen beiden Fragmenten mit einem UV-Maximum bei 350 nm ($\epsilon \approx 500$) beweist, daß auch das unsubstituierte Cyclobutadien als guter Elektronendonator anzusehen ist. Diese Komplexierung spiegelt sich auch in den beiden typischen IR-Absorptionen des Cyclobutadiens bei 570 und 1240 cm^{-1} wider, deren Bandenformen deutliche Unterschiede im Vergleich zu den bei der Spaltung anderer Cyclobutadien-Vorstufen erhaltenen IR-Spektren aufweisen. Diese Befunde lassen vermuten, daß "freies", unkomplexiertes Cyclobutadien eine effektiv quadratische Geometrie hat und am besten durch einen dynamischen JAHN-TELLER-Effekt zu beschreiben ist.

"Freies" Cyclobutadien, durch Belichten von Cyclobutendicarbonsäureanhydrid in Argon bei 10 K hergestellt, weist in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen für einen Singulett-Grundzustand kein UV-Maximum oberhalb 250 nm auf.

Der Versuch, Cyclobutadien durch Belichten in Tetrahedran zu überführen, scheitert bei Verwendung von langwelligem Licht an der Photostabilität, bei kurzweiliger Belichtung an der von früheren Untersuchungen her bekannten Fragmentierung des Cyclobutadiens in zwei Moleküle Acetylen.

Bei Bestrahlung von Phthalsäureanhydrid, isoliert in Argon bei 10 K, mit Hg-Niederdrucklampen entsteht unter Abspaltung von CO und CO₂ Dehydrobenzol, das nach Aussage der IR-Spektren unter diesen Bedingungen monomer existenzfähig ist. Das UV-Spektrum von matrixisoliertem Dehydrobenzol zeigt kein Maximum oberhalb 300 nm.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Spektrographen:

NMR: VARIAN EM 360, T 60, XL 100

Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard und sind in der δ -Skala angegeben.

IR: BECKMAN-IR 8, PERKIN-ELMER 521, PERKIN-ELMER 157

UV: CARY 14, CARY 15

Lampen:

Hg-Hochdrucklampen:

OSRAM-HBO 200 mit Gehäuse der Firma WILD

OSRAM-HBO 500/2 mit Gehäuse der Firma SCHÖFFEL mit und ohne Monochromator LHA 165 (M) der Firma SCHÖFFEL

Präparatives Arbeiten: Tauchlampe HANOVIA 450 W

Hg-Niederdrucklampen:

Spirallampe, 254 nm, 150 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe)

Küvettenstrahler, 254 nm, 150 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe)

Präparatives Arbeiten: Photochemischer Reaktor, 254 nm, 400 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe)

Bei Belichten mit Hg-Niederdrucklampen wurde grundsätzlich ein VYCOR-Filter benutzt.

Dewar-Gefäße zum Arbeiten mit organischen Matrices:

Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurde die Tieftemperaturzelle Typ VLT-2 der Firma BECKMAN-RIIC mit CaF_2 - oder NaCl -Fenstern verwendet, zu UV-spektroskopischen Untersuchungen ein CARY-Liquid-Helium-Dewar mit HELIMA-Quarzküvetten.

Für die Tieftemperaturbelichtungen von KBr-Preßlingen wurde der CRYO-Tip, Model LC-1-110, der Firma AIR PRODUCTS verwendet.

Lösungsmittel für organische Matrices:

2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF), über LiAlH_4 fraktioniert
2,2-Dimethylbutan/n-Pentan (8:3) (Rigisolve), MERCK, Uvasol
Methylcyclohexan, SCHUCHARDT, puriss.

Methylcyclohexan- d_{14} , MERCK

Äthylalkohol, MERCK, Uvasol

i-Pentan, MERCK, Uvasol

Diäthyläther, MERCK, Uvasol, über Al_2O_3 bas. filtriert

Diäthyläther- d_{10} , MERCK

Tetrahydrofuran (THF), MERCK, Uvasol, über Al_2O_3 bas. filtriert

Tetrahydrofuran- d_8 , MERCK

Paraffinöl, MERCK, Uvasol

Herstellen der Edelgasmatrixes

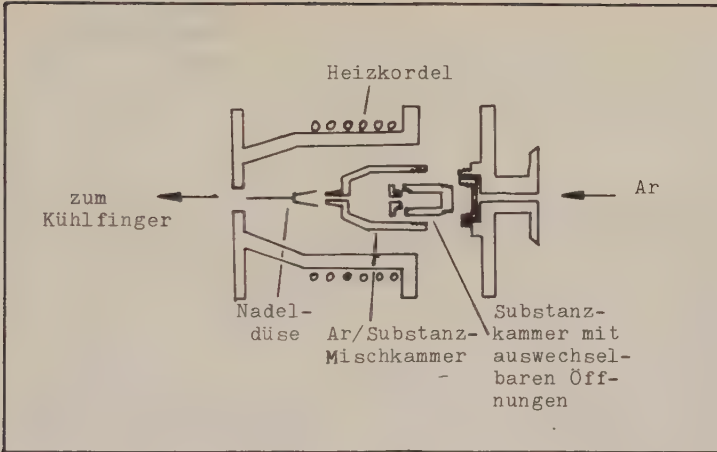
Als Kühlaggregat dienten die DISPLEX CLOSED CYCLE Refrigerations Systeme CSA 202 und CS 208 der Firma AIR PRODUCTS. Sie arbeiten mit einem geschlossenen Helium-Kreislauf und gestatten die Erzeugung von Temperaturen bis etwa 10 K. Mit Hilfe eines Temperaturreglergerätes können darüberhinaus beliebige Temperaturen zwischen 10 und 300 K eingestellt und konstant gehalten werden. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Gold (dotiert mit 0,07% Fe)/Chromel-Thermoelement am Ende des Kühlfingers oder direkt am Matrixträger.

Zur Herstellung der Matrices war es notwendig, ein Gasgemisch, bestehend aus der zu isolierenden Substanz und einem großen Überschuß an einem Edelgas - zu einer guten Isolation ist ein Mischungsverhältnis von mindestens 500 : 1 erforderlich - auf ein am Ende des Kühlfingers angebrachtes spektroskopisches Fenster zu kondensieren. In Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der jeweiligen Substanz wurden folgende Methoden angewendet:

Methode A:

Bei kristallinen Substanzen, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur zu gering war, wurde mit einem an den Vakuummantel des Kühlkopfes angeschlossenen Aufdampfofen gearbeitet (s. Abb. 28), der mit einer Heizkordel umwickelt war und über einen Stromregler von außen geheizt werden konnte.

Abbildung 28

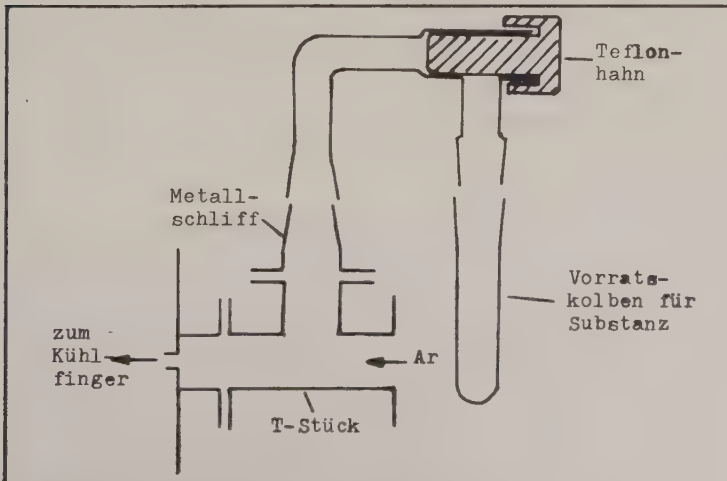


Durch Verändern der Temperatur, des Nadeldüsendurchmessers, der Substanzkammeröffnung und des Argonstroms konnten Mischungsverhältnis und Aufdampfgeschwindigkeit variiert werden. Eine genaue Angabe des Substanz/Edelgas-Mischungsverhältnisses ist bei dieser Methode nicht möglich. Die optimalen Bedingungen mußten jeweils durch Versuche herausgefunden werden.

Methode B:

Flüssigkeiten und Feststoffe, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur zu hoch war, wurden aus einem thermostatisierbaren Vorratskolben über ein mit dem Vakuummantel verbundenes T-Stück aufgedampft.

Abbildung 29



Die Kontrolle des Mischungsverhältnisses und der Aufdampfgeschwindigkeit erfolgte durch Kühlung der Substanz mit verschiedenen Kältebädern und durch Regulieren des Argonstroms.

Methode C:

Bei gasförmigen Substanzen wurde zunächst in einer Vakuumapparatur eine definierte Substanz/Edelgas-Mischung hergestellt und diese über ein regelbares Nadelventil auf den Matrixträger kondensiert.

Fenstermaterialien:

KBr (für IR-Messungen und UV-Messungen im langwelligen Bereich
bis ca. 280 nm)

BaF₂ (für UV- und IR-Messungen bis etwa 800 cm⁻¹)

CaF₂ (für UV- und IR-Messungen bis etwa 1000 cm⁻¹)

Quarz (für UV-Messungen)

Beschreibung der Versuche

1.1.2. Photolyse der Diester 12 und 13

Belichtung in organischen Gläsern

Etwa $0,5 \cdot 10^{-2}$ molare Lösungen von 12 bzw. 13 in entgastem Rigsolve, 2-MTHF, Methylcyclohexan und EPA (Äther/Petroläther/Alkohol = 3:2:1) wurden in Quarz-Zellen (Schichtdicke 1 mm) im Dewar bei 77 K mit zwei Hg-ND-Küvettenstrahlern belichtet und der Verlauf der Belichtung durch UV-Spektren verfolgt. Im Falle von 12 in 2-MTHF und Methylcyclohexan war ein flaches, breites Maximum bei 390 nm zu beobachten, die Matrix war gelb gefärbt. Bei EPA als Lösungsmittel trat nur eine schwache gelbe Farbe der Matrix auf, es war kein eindeutiges Maximum zu beobachten. Mit Rigsolve als Lösungsmittel blieb die Matrix farblos, es trat kein langwelliges Maximum auf. Im Falle von 13 blieb die Matrix bei allen vier Lösungsmitteln farblos. Die UV-Spektren zeigten kein langwelliges Maximum, sondern lediglich einen Anstieg der Grundlinie ab ca. 500 nm (s. Abb. 2 - 4).

Belichtung in Lösung

Eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare, entgaste Lösung von 12 bzw. 13 in THF- d_8 /Dimethyläther- d_6 (1:1) und TMS als inneren Standard wurden im abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr 30 Minuten im Hg-ND-Photoreaktor bei -140°C belichtet. Direkt danach wurde bei -140°C und -120°C ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es waren nur Signale des Dimeren 14 und des Phthalsäuredimethylesters zu erkennen.

Der gleiche Versuch mit CCl_2F_2 als Lösungsmittel (10 mg/ml, Belichtungszeit 30 Minuten, Belichtungs-temperatur -165°C , Messen bei -152 und -140°C) brachte dasselbe Ergebnis.

Belichtung in Edelgasmatrizes

Das Herstellen der Matrizes erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei Raumtemperatur 12 Stunden, bei leichtem Heizen auf ca. 50°C etwa 4 Stunden. Als Matrixmaterial wurde bei den meisten Versuchen Argon verwendet. Die Verwendung von Krypton

brachte bezüglich einer besseren Isolierung keinen Vorteil. Belichtet wurde mit einer Hg-ND-Spirallampe durch Vycor. Zur vollständigen Spaltung waren bei Verbindung 12 Belichtungszeiten von 5 - 12 Minuten, bei Verbindung 13 2 - 3 Stunden notwendig. Der Verlauf der Belichtung wurde durch UV- und IR-Spektren verfolgt (s. Abb. 5 - 7).

1.1.3. Belichtung der Anhydride 19 und 20 in Edelgasmatrixes

Das Herstellen der Matrixes erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 2,5 bis 4 Stunden. Als Matrixmaterial wurde Argon oder Krypton verwendet. Belichtet wurde mit einer Hg-ND-Spirallampe. Der Verlauf der Belichtung wurde durch UV- und IR-Spektren verfolgt. Zur vollständigen Spaltung von 19 waren Belichtungszeiten von 3 - 8 Minuten, zur vollständigen Spaltung von 20 etwa 30 Minuten notwendig (s. Abb. 8 - 10). Die Lage des UV-Maximums von Charge-transfer-Komplex 26 zeigte bei Erhöhung der Konzentration eine leichte Rotverschiebung, es lag je nach Extinktion zwischen 510 und 532 nm.

Belichtung des Charge-transfer-Komplexes 26

Bei langwelliger Bestrahlung (HBO 500/2, Monochromator, 540 nm, 16 Stunden und HBO 500/2, UV-Schutzfilter, $\lambda > 380$ nm, 7 Stunden) verschwand das Maximum bei 525 nm fast vollständig. Die IR-Banden des Tetramethylcyclobutadiens waren verschwunden, die Phthalsäureanhydridbanden hatten sehr stark abgenommen, es waren neue Banden bei 1745, 1705 und 1609 cm^{-1} entstanden.

Bei kurzwelliger Bestrahlung (1 Hg-ND-Spirallampe, insgesamt 22 Stunden) verschwand das Maximum bei 525 nm fast vollständig, es entstanden neue Maxima bei 335, 356 und 375 nm. IR-spektrometrisch war die Abnahme aller Banden und Bildung von CO_2 und CO zu registrieren.

1.1.4. Belichtung der Lactone 21 und 22 in Edelgasmatrixes

Das Herstellen der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 7 - 12 Stunden, Matrixmaterial war Argon. Belichtet wurde mit einer Hg-ND-Spirallampe. Der Verlauf der Bestrahlung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Zur vollständigen Spaltung von 21 war eine Belichtungszeit von

8 Minuten, zur vollständigen Spaltung von Verbindung 22 waren 68 Minuten notwendig (s. Abb. 11 und 12).

1.1.5. Belichtung der Äther 23 und 24 in Edelgasmatrizes

Das Herstellen der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei Verbindung 23 (leichtes Heizen, ca. 50°C) 6,5 - 7 Stunden, bei Verbindung 24 (Raumtemperatur) 1,5 Stunden. Das Matrixmaterial war Argon. Zur vollständigen Spaltung von 23 war eine Belichtungszeit von 8 Minuten (1 Hg-ND-Spirallampe) notwendig. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt (s. Abb. 13). Nach 12-stündiger Belichtung der Verbindung 24 mit 2 Hg-ND-Spirallampen und 4,5-stündiger Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe (HBO 500/2, ohne Filter) war keine Veränderung des IR-Spektrums festzustellen.

1.2. Photolyse anderer Tetramethylcyclobutadien-Vorstufen

Synthese von Oxalat 36

Zu einer Lösung von 510 mg (3,6 mmol) cis-Tetramethylcyclobuten-(3)-diol-(1,2) in 60 ml wasserfreiem Äther, 20 ml Pentan und 1,25g (16 mmol) Pyridin wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 7 Stunden 700 mg (5,4 mmol) frisch destilliertes Oxalylchlorid in 30 ml Äther zugetropft. Es wurde über Nacht gerührt und dann vom ausgefallenen Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotavapor erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Cyclohexan gereinigt. Ausbeute: 600 mg, 85% d. Th.

Oxalat von cis-1,2,3,4-Tetramethylcyclobuten-(3)-diol-(1,2) (36):

Farblose Blättchen

$F = 111-112^{\circ}\text{C}$

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,37$ (s, 6H)
1,70 (s, 6H)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)

UV (Cyclohexan): Endabsorption ab 290 nm

Massenspektrum: M^+ fehlt, $m/e = 124$ ($\text{M}^+ - \text{CO}$, CO_2)

C-H-Analyse:	ber.	C 61,21	H 6,17
	gef.	61,21	6,29

Belichtung von 36 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 4 Stunden. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Der Belichtungsverlauf wurde durch IR-Spektren verfolgt. Nach einer Belichtungszeit von 14 Stunden waren die Banden der Ausgangsverbindung vollständig verschwunden (s. Abb. 14). Bei langwelliger Bestrahlung (HBO 500/2, Kantenfilter WG 280 nm) ergab sich derselbe Belichtungsverlauf.

Synthese von Tetramethyl- α -pyron 31

Phosphonsäureester 38

90 g (0,5 mol) α -Brompropionsäureäthylester und 87 g (0,7 mol) Trimethylphosphit wurden etwa 2 Stunden auf 110 - 120°C erhitzt. Das entstehende Methylbromid wurde über eine Brücke in einer Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) aufgefangen. Anschließend wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Der Phosphonsäureester ging bei 100 - 110°C und 0,1 Torr über; Ausbeute 30 g (30% d. Th.).

Crotonsäureester-Derivat 40

Zu einer Suspension von 2,3 g (0,1 mol) NaH in trockenem Dimethoxyäthan wurden 21 g (0,1 mol) des Phosphonsäureesters 38 unter N₂-Atmosphäre zugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt bis alles NaH gelöst war (ca. 3 Stunden). Anschließend wurden 7,2 g (0,1 mol) Methyläthylketon langsam bei Raumtemperatur zugetropft und dann 2 Stunden auf 60°C erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig auf Eis gegossen und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Der Ester 40, der nach dem NMR-Spektrum als cis/trans-Gemisch anfiel, siedete bei 90 - 100°C (20 Torr) und wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet; Ausbeute 7,8 g (50% d. Th.).

Tetramethyl- α -pyron (31)

Zu einer Suspension von 7,2 g (56 mmol) wasserfreiem AlCl_3 in 12 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0°C eine Mischung aus 4 g (28 mmol) des Esters 40 und 2,5 g (32 mmol) Acetylchlorid zugetropft und anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine homogene Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig auf Eis gegossen und 3 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Methylenchlorid-Phasen wurden mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt bestand laut NMR-spektroskopischer Analyse aus den cis/trans-Isomeren der α - β - und β - γ -ungesättigten Ester 41 und 42. Es war durch einfache Destillation nicht zu trennen und wurde direkt weiterverarbeitet.

Das Rohprodukt wurde in 50 ml Methanol aufgenommen und nach Zugabe einer Spatelspitze Kalium-tert.-butylat über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde Äther zugegeben und vom Unlöslichen abfiltriert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers am Rotavapor erhaltene ölige Rückstand kristallisierte nach Verreiben mit etwas Petroläther im Kühschrank aus. Zur Reinigung wurde nochmals aus Petroläther umkristallisiert und sublimiert.

Ausbeute: 1,36 g (28% d. Th.)

Tetramethyl- α -pyron (31):

Weiße Nadeln	$F = 51^{\circ}\text{C}$		
NMR(CCl_4):	$\delta = 1,87$		
	1,90	jeweils 3H,	
	2,00	verbreiterte Singulets	
	2,15		
IR (KBr):	1690 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung)		
	$1640, 1570\text{ cm}^{-1}$ (C=C-Valenzschwingung)		
UV (Cyclohexan):	$\lambda_{\text{max}} = 300\text{ nm}, \epsilon = 3600$		
Massenspektrum:	$m/e = 152\text{ (M}^+)$		
C-H-Analyse:	ber.	C 71,02	H 7,95
	gef.	71,00	7,96

Belichtung von Tetramethyl- α -pyron (31) in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode B. Die Aufdampfzeit betrug bei Raumtemperatur 3 Stunden. Der Verlauf der Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Bei Belichten mit Licht von 313 nm Wellenlänge (HBO 500/2, Monochromator) war nach 12 Stunden nur ein sehr geringer Umsatz festzustellen. Dagegen war nach 21-stündiger langwelliger Bestrahlung (HBO 500/2, Kantenfilter WG 320 nm) die Carbonylbande der Ausgangsverbindung vollständig verschwunden. Anschließend wurde 4 Stunden mit 2 Hg-ND-Spirallampen bestrahlt (s. Abb. 15).

1.3. Andere Photovorstufen von Tetramethyltetrahedran

Das Diketon 44 und das Anhydrid 45 wurden nach einer Vorschrift von HOGVEEN³⁰⁾ hergestellt und über Dünnschichtchromatographie [SiO_2 , Äther/Petroläther (1:1)] getrennt und gereinigt.

Belichtung von Diketon 44 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 8 Stunden. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Bei langwelliger Belichtung ($\lambda > 380$ nm, HBO 200, UV-Schutzfilter, 30 Minuten und $\lambda > 280$ nm, HBO 200, Kantenfilter WG 280, 45 Minuten) war keine Veränderung der IR-Banden festzustellen. Nach 3,5-stündiger Bestrahlung mit 1 Hg-ND-Spirallampe war die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt (s. Abb. 16).

Belichtung des Anhydrids 45 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei Raumtemperatur 6 - 12 Stunden. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Bestrahlt wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Nach einer Belichtungszeit von 6 Stunden war die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt (s. Abb. 17).

Präparative Matrix-Belichtung von Anhydrid 45

Eine Lösung von 80 mg Anhydrid 45 in 15 ml Äther/THF/i-Pentan (5:5:2) wurde nach Entgasen in einem Quarzrohr bei 77 K 8 Stunden im Hg-ND-Photoreaktor belichtet. Nach dem vom Rohprodukt aufgenommenen NMR-Spektrum war der Umsatz gering. Durch Chromatographie an SiO_2 [Petroläther/Äther (4:1)] konnten geringe Mengen an LOUIS schem Kohlenwasserstoff 14, Ausgangsverbindung und Tetramethyl- α -pyron isoliert werden, das durch sein NMR- und IR-Spektrum identifiziert wurde.

2.1.2. Belichtung von Dimethyltricyclopentanon 54 in Lösung

Eine Lösung von 300 mg des Tricyclopentanons 54 in 170 ml wasserfreiem Äther wurde unter N_2 -Atmosphäre in einer Quarzlinse bei Raumtemperatur 11 Stunden mit 2 Hg-ND-Spirallampen durch Vycor belichtet. Laut NMR-Spektrum enthielt das Rohprodukt neben Polymerprodukten geringe Mengen an unumgesetzter Ausgangsverbindung, die Tricyclen 56 und 57, die Cyclooctatetraene 58 und 59 und verschiedene methylsubstituierte Benzole (Signale im Bereich aromatischer Protonen und aromatischer Methylgruppen), die nicht weiter untersucht wurden. Durch Chromatographie an SiO_2 (Petroläther) konnten das Gemisch der Tricyclen 56 und 57 und die Cyclooctatetraene 58 und 59 abgetrennt werden. NMR- und IR-Spektrum von 56 und 57 stimmten mit denen der authentischen Verbindungen überein. Eine Lösung von 56 und 57 in Hexachlorbutadien wurde im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 125°C erhitzt und die Thermolyse durch NMR-Spektren verfolgt. Nach 2 Stunden hatten sich quantitativ die Cyclooctatetraene 58 und 59 gebildet.

Bei einer Tieftemperaturbelichtung (-100°C, THF- d_8 , abgeschmolzenes Quarz-NMR-Rohr, Hg-ND-Photoreaktor, 10 Stunden) entstanden laut NMR-spektrometrischer Analyse (bei Raumtemperatur gemessen) ebenfalls die Dimeren 56 und 57, die Cyclooctatetraene 58 und 59 sowie methylsubstituierte Benzole.

Eine entgaste Lösung von 54 in THF- d_8 /Dimethyläther- d_6 (1:1) wurde bei -140°C - eine tiefere Temperatur war wegen Kristallisation des THFs nicht zu erzielen - im abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr 7 Stunden im Hg-ND-Photoreaktor belichtet. Ein bei -120°C aufgenommenes

NMR-Spektrum zeigte, daß dieselben Produkte wie bei Raumtemperatur und -100°C entstanden waren.

2.1.3. Belichtung von Dimethyltricyclopentanon 54 in Matrices

Edelgasmatrices

Das Herstellen der Matrices erfolgte nach Methode B. Die Aufdampfzeit betrug bei -10 bis -20°C 1 bis 2 Stunden. Als Matrixmaterial wurden Argon, Xenon sowie Neopentan verwendet. (Die Verwendung von Xenon und Neopentan hatte den Sinn, bei sich an die Belichtung anschließenden Auftau-Experimenten höhere Temperaturen erreichen zu können, ohne daß das Matrixmaterial absublimierte. So konnte mit Xenon bis etwa 60 K, mit Neopentan bis etwa 100 K gearbeitet werden. Beide Gase hatten jedoch den Nachteil, nur sehr trübe Matrices zu liefern.) Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Bestrahlt wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Zur vollständigen CO-Eliminierung waren Belichtungszeiten zwischen 20 und 40 Stunden notwendig. Bei Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe (HBO 200, ohne Filter) trat die gleiche Spaltung ein (s. Abb. 18). Bei Erwärmen der Matrix auf 60 K (Xenon) und 100 K (Neopentan) war keine Veränderung der IR-Spektren festzustellen.

Organische Matrices

Eine gesättigte Lösung des Tricyclopentanons 54 in Paraffinöl wurde in der RIIC-Zelle (NaCl-Fenster, Schichtdicke 0,2 mm) bei 77 K mit zwei Hg-ND-Küvettenstrahlern belichtet und die Reaktion IR-spektrometrisch verfolgt. Durch eine Vergleichszelle mit Matrixmaterial (Raumtemperatur) konnten die Lösungsmittelbanden relativ gut, wenn auch nicht vollständig kompensiert werden. Nach einer Belichtungszeit von 24 Stunden hatten die Banden der Ausgangsverbindung stark zugunsten von Banden bei $2140 - 2110\text{ cm}^{-1}$ (Keten, CO), 1940 , 880 und 850 cm^{-1} (Vinylallen 64) abgenommen. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur war keine Veränderung dieser Banden festzustellen.

Bei dem Versuch einer präparativen Matrixbelichtung von 54 (Methylcyclohexan- d_{14} /Äther- d_{10} (1:1), abgeschmolzenes Quarz-NMR-Rohr, Hg-ND-Photoreaktor, 77 K, 8 Stunden) war kein Umsatz festzustellen.

Belichtung des Vinylallens 64 und des Methylencyclobutens 65 in Argonmatrizes

Synthese von Vinylallen 64

Das gaschromatographisch gereinigte Methylencyclobuten 65⁴⁰⁾ (PERKIN-ELMER F 21, Apiezon M, 50°C) wurde in entgastem Pentan bzw. Methylcyclohexan-d₁₄ in einem luftdicht verschlossenen Quarz-NMR-Rohr im Hg-ND-Photoreaktor bei Raumtemperatur belichtet. Der Fortgang der photochemischen Ringöffnung wurde gaschromatographisch bzw. NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach 40- bzw. 36-stündiger Belichtung war kein weiterer Umsatz mehr festzustellen, obwohl noch Ausgangsverbindung vorhanden war. 64 wurde durch präparative Gaschromatographie (PE F 21, SE 30, Raumtemperatur) rein abgetrennt.

Belichtung in Argonmatrizes

Wegen der großen Flüchtigkeit von 64 und 65 und der geringen zur Verfügung stehenden Mengen wurden die Argonmatrizes folgendermaßen hergestellt: Je 1 mg von 64 und 65, eingewogen in einem abgeschmolzenem Schmelzpunktsröhrchen, wurde in einen mit Argon gefüllten 100 ml Kolben im Argon-Gegenstrom eingebracht und die so hergestellte Gasmischung (Substanz/Argon-Verhältnis etwa 1:500) über ein regelbares Nadelventil aufgedampft. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt (s. Abb. 19).

Belichtung von Diphenyltricyclopentanon 68 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei starkem Heizen (ca. 80°C) 2 - 4 Stunden. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Durch monochromatische Bestrahlung ($\lambda = 280$ nm, HBO 500/2, Monochromator) war nach 11 Stunden nur ein sehr geringer Umsatz zu erzielen (neue Banden bei 1705 und 1715 cm⁻¹). Nach 32-stündiger Belichtung mit 2 Hg-ND-Spirallampen waren die Banden der Ausgangsverbindung fast vollständig verschwunden und neue bei ≈ 2110 cm⁻¹ (Keten 71) sowie 1705 und 1715 cm⁻¹ (Cyclopentadienon 70) entstanden. Es wurde kein CO gebildet.

2.2. Photolyse von 4,6-Dimethyl- α -pyron (75)

Belichtung in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode B. Die Aufdampfzeit bei 0°C betrug 1,5 bis 2 Stunden. Der Verlauf der Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Zunächst wurde monochromatisch mit 313 nm (HBO 500/2, Monochromator) oder längerwellig als 320 nm (HBO 200, Kantenfilter WG 320) bis zur vollständigen Isomerisierung zum bicyclischen Lacton 76 (2 Stunden bei $\lambda > 320$ nm), anschließend mit 2 Hg-ND-Spirallampen bis zur vollständigen CO₂-Abspaltung (3 Stunden) belichtet (s. Abb. 20).

Bei langwelliger Belichtung des entstandenen 1,3-Dimethylcyclobutadiens (55) [$\lambda = 420$ nm (HBO 500/2, Monochromator), 12 Stunden und 280 nm $< \lambda < 420$ nm (HBO 500/2, CORNING-Filter 7-54, WG 280), 2 Stunden] und kurzwelliger Bestrahlung (2 Hg-ND-Spirallampen, 24 Stunden) war keine Veränderung des IR-Spektrums von 55 festzustellen.

Nach etwa 12-stündigem Erwärmen der Matrix auf 35 - 49 K, wobei allerdings der größte Teil des Argons absublimierte, waren die IR-Banden des 1,3-Dimethylcyclobutadiens verschwunden und schwache neue Absorptionen bei 820, 1020 und 1260 cm⁻¹ zu beobachten.

Darstellung der Dimeren 56 und 57

4 g 4,6-Dimethyl- α -pyron in 1 l wasserfreiem Äther wurden bei -50°C unter N₂-Atmosphäre mit einer Hg-Hochdrucklampe (HANOVIA 450 W) durch Quarz 17 Stunden belichtet. Laut NMR-spektroskopischer Analyse bestand das Rohprodukt aus den Tricyclen 56 und 57, den Cyclooctatetraenen 58 und 59 sowie methylsubstituierten Benzolen. Die Dimeren 56 und 57 wurden durch präparative Gaschromatographie (PE F 21, SE 30, 100°C) rein abgetrennt, was allerdings nur mit großen Verlusten möglich war, da bei dieser Temperatur bereits die Isomerisierung zu den Cyclooctatetraenen 58 und 59 einsetzte.

1,2,4,7-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (56):

Farblose Flüssigkeit

Die Summenformel C₁₂H₁₆ wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigt: M⁺ bei m/e = 160,1256 (theor. 160,1252)

NMR (CCl₄): δ = 5,67 (m, 2H)
 2,46 (s, 2H)
 1,55 (d, 6H)
 1,10 (s, 6H)

IR (Film): 1620 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung)
 820, 780 cm⁻¹ (C-H-Deformationsschwingung)

Massenspektrum: m/e = 160 (M⁺)
 145 (M⁺-CH₃)
 130 (M⁺-2 CH₃)

1,3,5,7-Tetramethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (57):

Farblose Flüssigkeit

Die Summenformel C₁₂H₁₆ wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigt: M⁺ bei m/e = 160,1258 (theor. 160,1252)

NMR (CCl₄): δ = 5,57 (m, 2H)
 2,07 (s, 2H)
 1,60 (d, 6H)
 1,20 (s, 6H)

IR (Film): 1620 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung)
 820 cm⁻¹ (C-H-Deformationsschwingung)

Massenspektrum: m/e = 160 (M⁺)
 145 (M⁺-CH₃, 100%)
 130 (M⁺-2 CH₃)

Thermolyse der Tricyclen 56 und 57

Eine Lösung von 56 bzw. 57 in CCl₄ wurde im abgeschmolzenem NMR-Rohr auf 125°C erhitzt und die thermische Ringöffnung NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach 2 Stunden hatte sich quantitativ das Cyclooctatetraen 58 bzw. 59 gebildet.

2.3. Belichtung von 3,4-Dimethyl-cyclobutendicarbonsäureanhydrid in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode B. Die Aufdampfzeit bei Raumtemperatur betrug 1 Stunde. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Nach einer Belichtungszeit von 40 Stunden war die Umsetzung noch nicht ganz vollständig, es war aber auch kein weiterer Reaktionsfortgang festzustellen (s. Abb. 21).

3.1. Photolyse von Verbindungen mit dem Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}] deca-7,9-dien-Ringgerüst

Belichtung von Verbindung 85 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode B. Die Aufdampfzeit betrug bei 0°C eine Stunde. Es wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen belichtet und der Verlauf der Reaktion durch IR-Spektren verfolgt. Nach einer Belichtungszeit von 3 Stunden war die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt, die neuentstandenen Banden stimmten mit denen der Pentacyclen 87 und 89 überein (s. Abb. 22).

Belichtung von Verbindung 85 in einer Rigisolvematrix

Eine verdünnte Lösung von 85 in Rigisolve wurde in einer Quarz-zelle bei 77 K im He-Dewar mit 2 Hg-ND-Küvettenstrahlern belichtet und der Reaktionsverlauf durch UV-Spektren verfolgt. Nach einer Belichtungszeit von 135 Minuten waren die Maxima der Ausgangsverbindung bei 284, 272, 262 und 252 nm nahezu vollständig verschwunden, es war nur noch Endabsorption ab 230 nm zu beobachten. Bei anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur nahmen lediglich die Maxima der Ausgangsverbindung infolge Durchmischung geringfügig zu.

Belichtung der Verbindung 86 in einer Argonmatrix

Die Matrix wurde nach Methode A hergestellt. Die Aufdampfzeit betrug bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 6 - 8 Stunden. Die Belichtung wurde durch IR-Spektren verfolgt. Es wurde längerwellig als 280 nm (HBO 500/2, Kantenfilter WG 280 nm, 10 Stunden) und kurzwellig (2 Hg-ND-Spirallampen, 20 Stunden) belichtet. In beiden Fällen entstanden die Pentacyclen 88 und 90 (s. Abb. 22).

Belichtung von Verbindung 93 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei sehr starkem Heizen (ca. 100°C) 5 Stunden. Die Belichtung wurde IR-spektrometrisch verfolgt. Bei 2,5-stündiger langwelliger Bestrahlung (HBO 500/2, Kantenfilter WG 280 nm) und 20-stündiger Bestrahlung mit 2 Hg-ND-Spirallampen war lediglich eine unspezifische Abnahme und Verbreiterung aller Banden festzustellen.

Bei der Belichtung eines KBr-Preßlings von Verbindung 93 bzw. 94 (CRYO-Tip, Model LC-1-110, 2 Hg-ND-Spirallampen, 5 Stunden, 77 K) war ebenfalls keine Abspaltung des Pyridazins 95 bzw. 96, sondern lediglich eine leichte Bandenverbreiterung und -abnahme zu registrieren.

3.2. Photolyse von Anhydrid 107

Synthese von Anhydrid 105

Zur Darstellung der dem Anhydrid 105 zugrunde liegenden Dicarbonsäure wurde der Diester 104 in einem Überschuß an wäßriger NaOH und Methanol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde die Dicarbonsäure durch Extraktion mit Äther abgetrennt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Zu einer Lösung von 400 mg (1,8 mmol) der Dicarbonsäure in 50 ml CH_2Cl_2 wurde unter N_2 -Atmosphäre 1 ml Äthynyläthyläther gegeben und die Reaktionsmischung 18 Stunden bei 30 - 35°C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und über eine kurze SiO_2 -Säule filtriert. Das Rohprodukt (390 mg) wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

Tetracyclo[4.4.0.0^{1,6}.0^{2,5}]deca-3,8-dien-1,5-dicarbonsäureanhydrid (105):

Weiße Nadeln

$F = 149^\circ$ (Zersetzung)

NMR (CDCl_3):

$\delta = 3,57$ (m, 4H)

6,40 (m, 4H)

IR (KBr):

1845, 1825, 1775, 1755 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingungen der Anhydridbrücke)

Massenspektrum:

M^+ fehlt, $m/e = 128$ ($M^+ - \text{C}_2\text{O}_3$)

C-H-Analyse:	ber.	C	71,99	H	4,03
	gef.		71,83		3,98

Synthese von Anhydrid 107

Eine Lösung von 100 mg (0,52 mmol) des Anhydrids 105 in Dioxan wurde auf 95 - 98°C erhitzt und die Reaktion NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach 9 Stunden war quantitativ das Anhydrid 107 entstanden. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C im Ölpumpenvakuum abgezogen und der gelbliche Rückstand mit 500 ml Petroläther digeriert, wobei ein großer Teil ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde am Rotavapor bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Im Tiefkühlschrank bei -20°C kristallisierte reines Anhydrid 107 aus. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug je nach Aufarbeitungsgeschwindigkeit 10 - 20 mg.

Tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (107):

Farblose Nadeln	F = nicht bestimmbar, da Polymerisation
NMR (CCl ₄):	$\delta = 3,75$ (m, 2H) 5,90 (m, 4H) 6,35 (m, 2H)
IR (KBr):	1855, 1775 cm ⁻¹ (C=O-Valenzschwingungen der Anhydridbrücke)
UV (Äther):	$\lambda_{\max} = 276$ nm, $\epsilon = 2070$
Massenspektrum:	M ⁺ nicht vorhanden, m/e = 128 (M ⁺ - C ₂ O ₃) 52 (C ₄ H ₄ ⁺), Basispeak
C-H-Analyse:	ber. C 71,99 H 4,03 gef. 71,98 4,08

In kristalliner Form geht die Substanz schon bei 0°C, schneller bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur in ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Polymeres über. Im Tiefkühlschrank bei -20°C oder in Lösung ist sie jedoch über Wochen stabil.

3.2.3. Belichtung von Anhydrid 107 in Lösung und Thermolyse

Eine Lösung von Anhydrid 107 in Dioxan-d₈ wurde in einem Quarz-NMR-Rohr bei Raumtemperatur im Hg-ND-Photoreaktor belichtet und der Reaktionsverlauf NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach 17 Minuten war die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung und die Bildung von Phthalsäureanhydrid zu registrieren. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C im Ölpumpenvakuum abgezogen. Durch Chromatographie an SiO₂ (Petroläther/Äther = 10:1) wurde das Additionsprodukt 108 isoliert, das durch Sublimation und Umkristallisation aus Petroläther weiter gereinigt wurde.

Bei 4-stündigem Erhitzen von 107 in Dioxan-d₈ im abgeschmolzenem NMR-Rohr auf 120°C entstand ebenfalls Phthalsäureanhydrid und 108.

Pentacyclo[6.4.2.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{9,12}]tetradeca-4,10,13-trien-2,7-dicarbonensäureanhydrid (108):

Farblose Kristalle	F = 200°C
NMR (CDCl ₃):	δ = 2,80 (m, 2H) 3,15 (m, 2H) 3,30 (m, 2H) 5,84 (m, 2H) 6,05 (m, 2H) 6,20 (m, 2H)
IR (KBr):	1840, 1770 cm ⁻¹ (C=O-Valenzschwingungen der Anhydridbrücke)
UV (Cyclohexan):	Endabsorption ab 230 nm
Massenspektrum:	M ⁺ fehlt, m/e = 104 (C ₈ H ₈ ⁺), Basispeak 52 (C ₄ H ₄ ⁺)
C-H-Analyse:	ber. C 76,18 H 4,80 gef. 76,30 4,79

3.2.4. Belichtung von Anhydrid 107 in einer Argonmatrix

Die Herstellung der Matrix erfolgte nach Methode A jedoch ohne die Argon/Substanz-Mischkammer und die Nadeldüse. Die Substanz befand sich in einer Teflon-Kammer. Die Aufdampfzeit betrug bei Raumtemperatur etwa 10 Stunden. Es war nicht zu vermeiden, daß

der größte Teil der in die Probenkammer eingebrachten Substanz (mindestens 10 mg) während des Aufdampfens polymerisierte. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Zur vollständigen Fragmentierung waren Belichtungszeiten von etwa 10 Minuten notwendig. Die Belichtung wurde durch IR- und UV-Spektren verfolgt. Bei Fortsetzung der Bestrahlung waren nach 15 Stunden die Cyclobutadien-Banden vollständig zugunsten der Banden von Acetylen ($730 - 770 \text{ cm}^{-1}$ und $3260 - 3280 \text{ cm}^{-1}$) verschwunden, außerdem hatten die IR-Banden von Phthalsäureanhydrid zugunsten von CO_2 , CO und Dehydrobenzol (460 und 845 cm^{-1}) abgenommen. Bei 12-stündigem Erwärmen der Matrix auf $37 - 39 \text{ K}$ nahmen die IR-Banden von Cyclobutadien vollständig zugunsten der Absorptionen des Dimeren 109 (790 und 1288 cm^{-1}) ab (s. Abb. 23 - 25).

Belichtung von Anhydrid 107 in einer 2-Methyl-THF-Matrix

Eine $0,5 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung von Anhydrid 107 in 2-MTHF wurde in einer Quarzszelle (Schichtdicke 1 mm) im He-Dewar bei 77 K mit 2 Hg-ND-Spirallampen 20 Minuten lang belichtet. Die Matrix färbte sich gelb, das UV-Spektrum zeigte ein Maximum bei 375 nm . Nach kurzem Erwärmen bis zum Schmelzen der Matrix und Wiederabkühlen war dieses Maximum verschwunden. Gleichzeitig wurden die Maxima von Phthalsäureanhydrid bei 253 , 278 , 288 und 298 nm sichtbar (s. Abb. 23).

3.3. Belichtung von Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (79) in einer Argonmatrix

Das Herstellen der Matrix erfolgte nach Methode A. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen. Der Belichtungsverlauf wurde durch UV- und IR-Spektren verfolgt. Zur vollständigen Spaltung war eine Belichtungszeit von 12 Stunden notwendig. IR-spektrometrisch war intermediär eine schwache Bande bei 1850 cm^{-1} zu beobachten. Parallel dazu trat in den UV-Spektren ein Maximum bei 290 nm auf, das nach vollständiger Umsetzung wieder verschwunden war. Das so erhaltene UV-Spektrum von Cyclobutadien zeigte kein Maximum oberhalb 250 nm (s. Abb. 26).

Belichtung von matrixisoliertem Cyclobutadien

Durch Belichten von matrixisoliertem Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (79) hergestelltes Cyclobutadien wurde 9 Stunden mit 410 nm (2 Hg-ND-Spirallampen, Fluoreszenzscheiben 410 nm), 14 Stunden mit 350 nm (2 Hg-ND-Spirallampen, Fluoreszenzscheiben 350 nm), 5 Stunden mit 320 nm (2 Hg-ND-Spirallampen, Fluoreszenzscheiben 320 nm) und 4 Stunden mit 290 nm (HBO 500/2, Monochromator) bestrahlt, wobei keine Veränderung des IR-Spektrums zu registrieren war. Nach anschließender Bestrahlung mit $280 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$ (HBO 500/2, CORNING-Filter 7-54, Kantenfilter WG 280 nm, 11 Stunden) waren die IR-Banden von Cyclobutadien vollständig verschwunden und die Banden von Acetylen bei 750 und 3270 cm^{-1} zu registrieren.

3.4. Versuche zur thermischen Erzeugung von Cyclobutadien

Die Verbindung 112 wurde in einem speziellen Pyrolyseofen, der mit dem Vakuummantel des Kryostaten verbunden war, unter einem schwachen Argonstrom auf Temperaturen zwischen 100 und 200°C erhitzt. Ab 140°C sublimierte unzeretzte Ausgangsverbindung auf den Kühlfinger. Bei anschließender Belichtung der so matrixisolierten Verbindung 112 mit 2 Hg-ND-Spirallampen (25 Stunden) und einer Hg-Hochdrucklampe (HBO 200, 9 Stunden) war IR-spektrometrisch nur eine unspezifische Bandenabnahme zu registrieren, ohne daß neue Banden auftraten.

4.1. Belichtung der Diacetylene 118 und 119 in Argonmatrizes

Wegen der äußerst geringen Flüchtigkeit dieser Verbindungen erfolgte das Herstellen der Matrizes mit Hilfe des Pyrolyseofens (s. oben) durch Erhitzen auf $180 - 190^{\circ}\text{C}$. Nach 16-stündiger Belichtung der Verbindung 118 war IR-spektrometrisch lediglich eine leichte Bandenabnahme zu registrieren, die Matrix war leicht rot gefärbt. Nach 40-stündiger Belichtung von Verbindung 119 mit 2-Hg-ND-Spirallampen war die Matrix gelb gefärbt. Die UV-Spektren zeigten neue Maxima bei 463 , 438 und 416 nm sowie einen steilen Anstieg ab 360 nm . Die IR-Banden der Ausgangsverbindung hatten

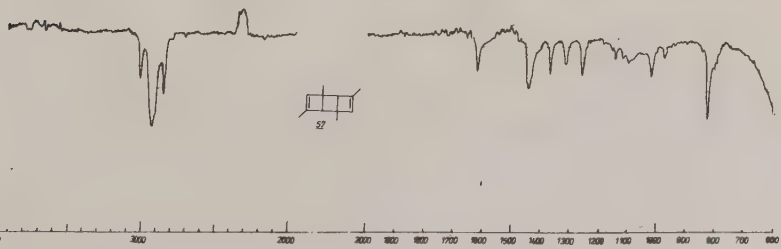
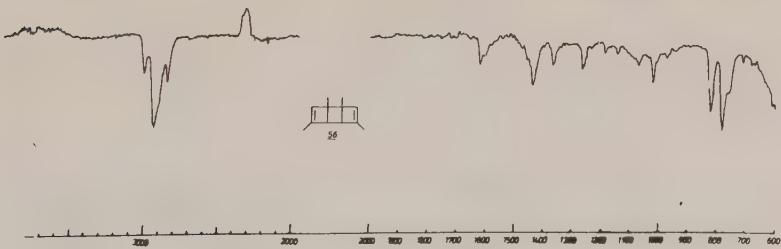
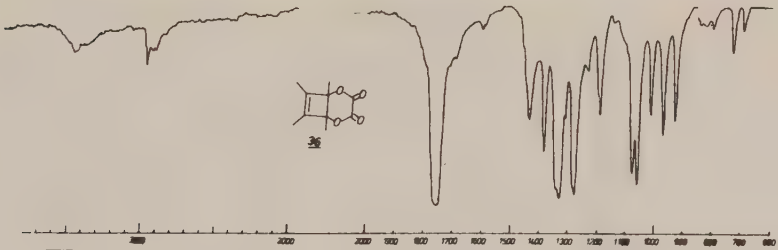
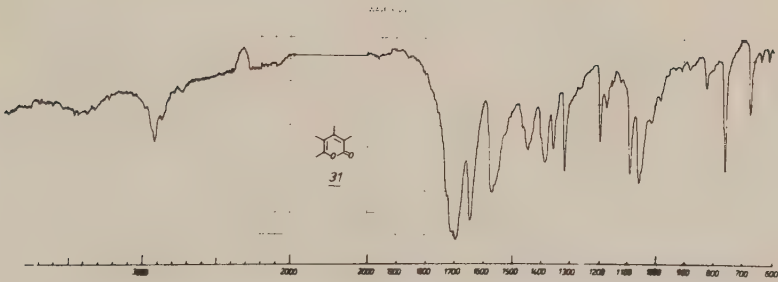
um etwa 50% abgenommen, es war eine relativ starke neue Bande bei 750 cm^{-1} zu registrieren.

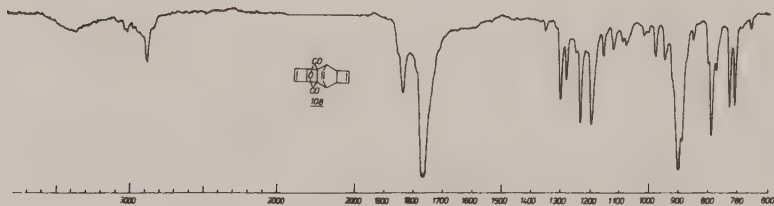
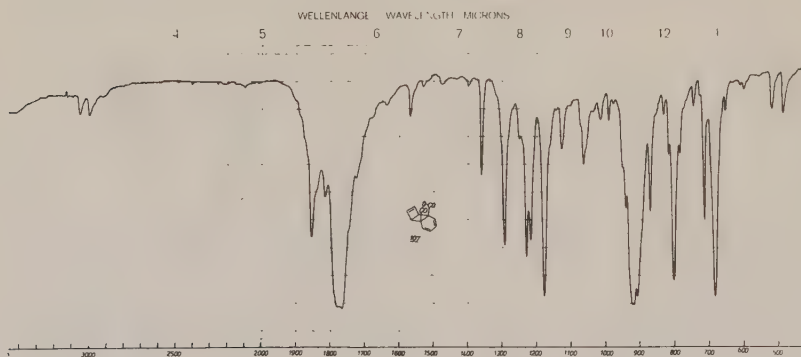
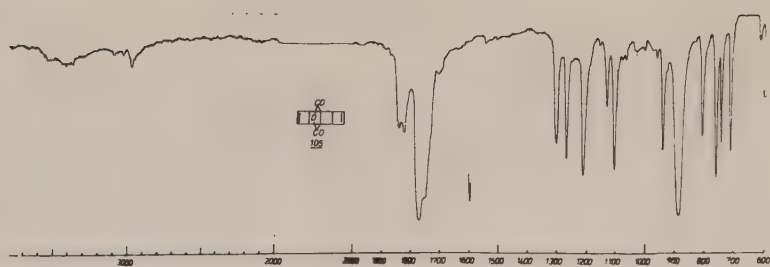
4.2. Belichtung von Phthalsäureanhydrid in einer Argonmatrix

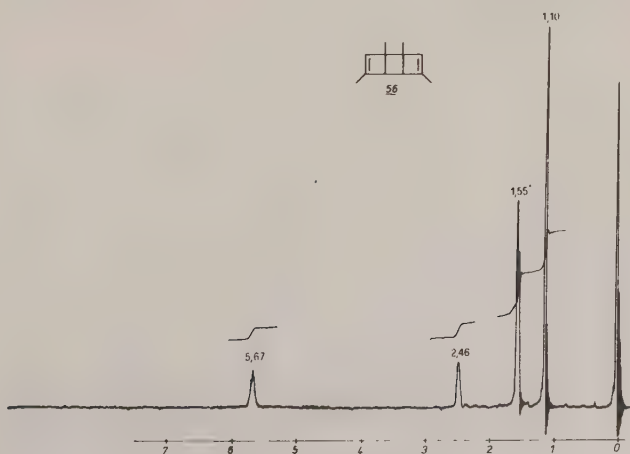
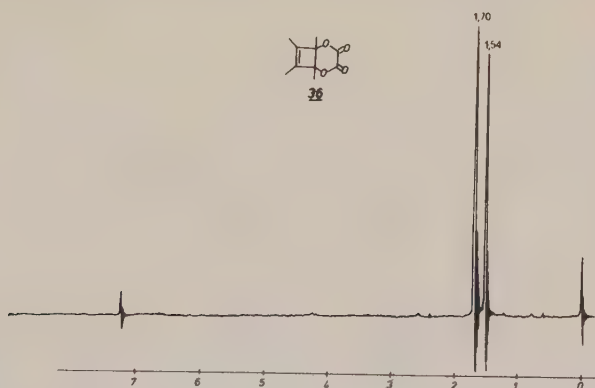
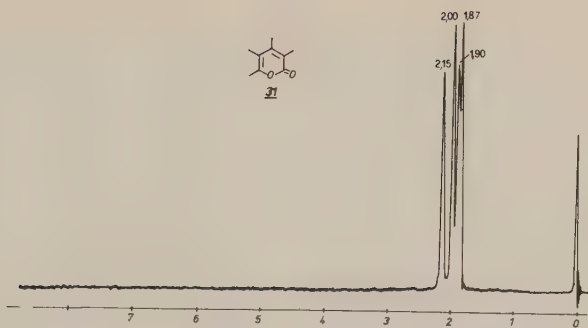
Das Herstellen der Matrix erfolgte nach Methode A. Die Aufdampfzeit betrug bei Raumtemperatur 5 Stunden, bei leichtem Heizen (ca. 50°C) 2,5 - 3 Stunden. Belichtet wurde mit 2 Hg-ND-Spirallampen und der Verlauf der Belichtung durch IR- und UV-Spektren verfolgt (s. Abb. 27).

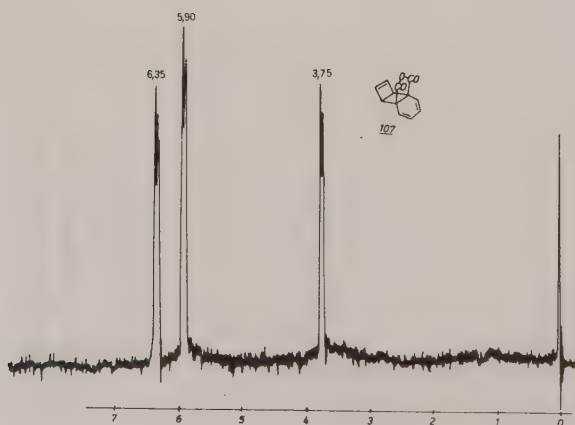
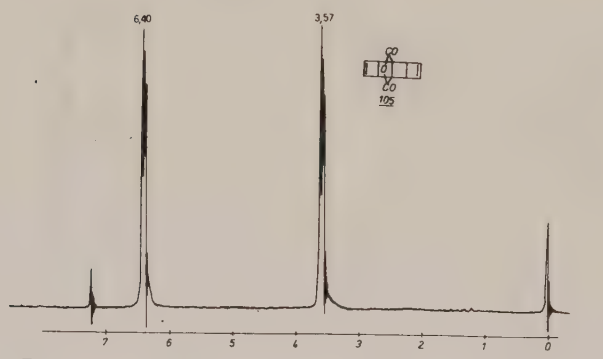
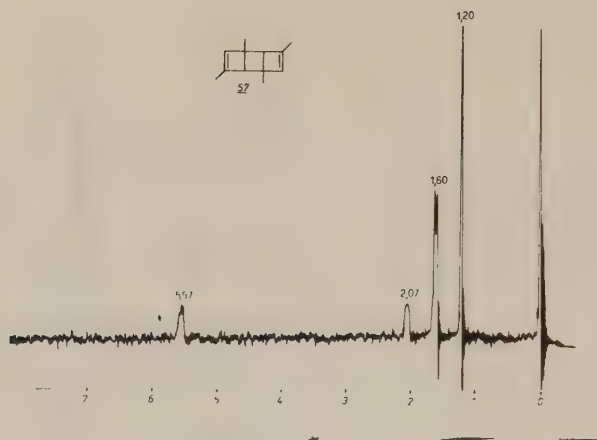
E. Spektren

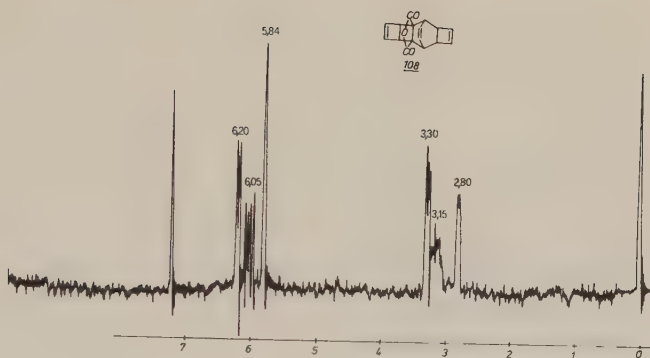
=====











F. Literaturverzeichnis

- =====
- 1) R. WILLSTÄTTER u. W. v. SCHMAEDEL,
Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 1992 (1905).
 - 2) Zusammenfassung: G. MAIER,
Ang. Chem. 86, 491 (1974).
 - 3) O.L. CHAPMAN, C.L. MCINTOSH u. J. PACANSKY,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 614 (1973).
 - 4) C.Y. LIN u. A. KRANTZ,
J.C.S. Chem. Comm. 1972, 1111.
 - 5) G. MAIER, H.G. HARTAN u. T. SAYRAC,
Ang. Chem. 88, 252 (1976).
 - 6) H. KIMLING u. A. KREBS,
Ang. Chem. 84, 952 (1972).
 - 7) G. MAIER u. A. ALZERRECA,
Ang. Chem. 85, 1056 (1973).
 - 8) G. MAIER u. W. SAUER,
Ang. Chem. 87, 675 (1975).
 - 9) G. MAIER u. W. SAUER,
Ang. Chem. 89, 49 (1977).
 - 10) E. HÜCKEL:
Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer
Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin 1938.
 - 11) Zusammenfassung: N.C. BAIRD,
J. chem. Educ. 48, 509 (1971).
 - 12) M.J.S. DEWAR u. H.W. KÖLLMAR,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 2933 (1975).
 - 13) W.T. BORDEN,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 7088 (1976).
 - 14) N.C. BAIRD u. M.J.S. DEWAR,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 3966 (1967),
J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969).
 - 15) R.J. BUENKER u. S.D. PEYERIMHOFF,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4342 (1969).
 - 16) J.M. SCHULMAN u. J. VENANZI,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4793 (1974).
 - 17) W.J. HEHRE u. J.A. POPLÉ,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6941 (1975)

- 18) Privatmitteilung von M.J.S. DEWAR (1974).
- 19) W. MAYER,
Dissertation, Universität Marburg, 1974.
- 20) G. KREILING,
Dissertation, Universität Marburg, 1974.
- 21) A.C. LING u. J.E. WILLARD,
J. Phys. Chem. 72, 1981 (1968);
J.R. LOMBARDI, J.W. RAYMONDA u. A.C. ALBRECHT,
J. Chem. Phys. 40, 1148 (1964).
- 22) Versuche von H.-A. FREITAG,
geplante Dissertation, Universität Marburg.
- 23) Versuche von G. MAIER u. H.G. HARTAN,
Universität Marburg, unveröffentlicht
- 24) B. HOPPE,
Dissertation, Universität Marburg, 1973.
- 25) H.G. HARTAN,
Dissertation, Universität Marburg, 1976.
- 26) R. CRIEGEE u. R.E.K. WINTER,
unveröffentlicht, Universität (TH) Karlsruhe, 1963.
- 27) G. LOHAUS, W. FRIEDRICH u. J.R. JESCHKE,
Ber. Deut. Chem. Ges. 100, 685 (1967).
- 28) D.E. MCGEER u. N.W.K. CHIN,
Can. J. Chem. 46, 2225 (1968).
- 29) J. BOUTAGY u. R. THOMAS,
Chem. Rev. 74, 87 (1974)
- 30) R.F. HELDEWEG u. H. HOGEVEEN,
Tetrahedron Letters 1975, 1517.
- 31) vgl. J.G. CALVERTS u. J.N. PITTS,
Photochemistry, John Wiley & Sons, Inc. 1966, S. 406,
R. SRINIVASAN,
Advances in Photochemistry, Vol. I, S. 83 ff.
- 32) W. v. E. DOERING u. M. POMERANTZ,
Tetrahedron Letters 1964, 961.
- 33) H. ONA, H. YAMAGUCHI u. S. MASAMUNE,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 7495 (1970).
- 34) H. ONA, M. SAKAI, M. SUDA u. S. MASAMUNE,
J.C.S. Chem. Comm. 1973, 45.

- 35) R. CRIEGEE, W. EBERIUS u. H.A. BRUNE,
Ber. Deut. Chem. Ges. 101, 94 (1968).
- 36) P. DE MAYO u. R.W. YIP,
Proc. Chem Soc. 1964, 84.
- 37) W.D. STOHRER u. R. HOFFMANN,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 1661 (1972).
- 38) E. GIL-AV u. J. HERLING,
Tetrahedron Letters 1970, 1.
- 39) A. GHENCIULESCU u. M. HANACK,
Tetrahedron Letters 1970, 2827.
- 40) F.F. CASERIO, S.H. PARKER, R. PICCOLINE u. J.D. ROBERTS,
J. Amer. Chem Soc. 80, 5508 (1958).
- 41) S. MASAMUNE,
J. Amer. Chem Soc. 86, 735 (1964).
- 42) U. MENDE,
Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1969.
- 43) O.L. CHAPMAN, G.L. MCINTOSH u. J. PACANSKY,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 244 (1973).
- 44) O.L. CHAPMAN, D. DE LA CRUZ, R. ROTH u. J. PACANSKY,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 1337 (1973).
- 45) R.G.S. PONG, B.-S. HUANG, J. LAURENI u. A. KRANTZ,
J. Amer. Chem Soc. 99, 4153 (1977).
- 46) R.G.S. PONG u. J.S. SHIRK,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 248 (1973).
- 47) M. CHRISTL,
Ang. Chem. 85, 666 (1973).
- 48) Privatmitteilung von M. CHRISTL, Universität Würzburg.
- 49) R. WARRENER, E.E. NUNN u. M.N. PASSON-ROW,
Tetrahedron Letters 1976, 2639.
- 50) W. SAUER,
Dissertation, Universität Marburg, 1977.
- 51) Versuche von U. SCHÄFER,
geplante Dissertation, Universität Marburg.
- 52) H.D. MARTIN u. M. HEKMAN,
Synthesis 1973, 667,
Chimia 28, 12 (1974)
- 53) J. MEINWALD u. J. MIODUSKI,
Tetrahedron Letters 1974, 3839.
- 54) J.R. EDMAN u. H.E. SIMMONS,
J. org. Chem. 33, 3808 (1968).

- 55) H.D. MARTIN u. M. HEKMAN,
Ang. Chem. 88, 447 (1976).
- 56) S. MASAMUNE, Y. SUGIHARA, K. MORIO u. J.E. BERTIE,
Can. J. Chem. 54, 2679 (1976).
- 57) L. SALEM,
The Molekular Orbital Theorie of Conjugated Systems, Kap. 8,
W.A. Benjamin, Reading 1966.
- 58) N.L. ALLINGER, C. GILARDEAU u. L.W. CHOW,
Tetrahedron 24, 2401 (1968),
Berechnung von R. BAUMGÄRTNER,
Universität Marburg, unveröffentlicht.
- 59) J. IPAKTSCHI u. H.A. STAAB,
Tetrahedron Letters 1967, 4403,
A. NISSEN u. H.A. STAAB,
Ber. Deut. Chem. Ges. 104, 1191 (1971),
H.A. STAAB, J. IPAKTSCHI u. A. NISSEN,
Ber. Deut. Chem. Ges. 104, 1182 (1971),
H.A. STAAB u. J. IPAKTSCHI,
Ber. Deut. Chem. Ges. 104, 1170 (1971),
H.A. STAAB, H. MACK u. A. NISSEN,
Ber. Deut. Chem. Ges. 105, 2310 (1972),
H.A. STAAB u. B. DRAEGER,
Ber. Deut. Chem. Ges. 105, 2320 (1972).
- 60) O.L. CHAPMAN, L. MATTES, C.L. MCINTOSH, J. PACANSKY, C.V. CALDER
u. G. ORR,
J. Amer. Chem Soc. 95, 6134 (1973).
- 61) O.L. CHAPMAN, C.C. CHANG u. J. KOLE,
J. Amer. Chem Soc. 97, 6586 (1975).
- 62) R.S. BERRY, G.N. SPOKES u. M. STILES,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 3570 (1962), 82, 5240 (1960).

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G.MAIER u. H.P.REISENAUER,
Tetrahedron Letters 1976, 3591.

G.MAIER, H.P.REISENAUER u. H.-A.FREITAG,
Tetrahedron Letters 1978, 121.

Lebenslauf

Am 15. 10. 1949 wurde ich, Hans Peter Reisenauer, als Sohn des Weißbinders Mathias Reisenauer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Schaitz, in Großen-Buseck geboren.

Nach dem Besuch der dortigen Volksschule wechselte ich 1960 auf eine Realschule und 1966 auf die Herderschule, Gymnasium, in Gießen über, wo ich im Juni 1968 die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem einsemestrigen Mathematikstudium an der Justus Liebig-Universität in Gießen leistete ich von April 1969 bis September 1970 den Wehrdienst ab.

Im Wintersemester 1970/71 begann ich mit dem Chemiestudium an der Justus Liebig-Universität, Gießen. Im Juli 1972 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1974 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung. In der Zeit von Oktober 1974 bis Mai 1975 fertigte ich an der Philipps-Universität in Marburg unter Leitung von Herrn Prof Dr. G. Maier die Diplomarbeit an.

